

**2,9-Diazadibenzoperylene und
2,9-Dimethyldibenzoperylene:**
Über reduktive Aromatisierung zu vierfach
funktionalisierten Polyaromaten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat)

dem Fachbereich Chemie
der Phillips-Universität Marburg
vorgelegt von

Eduard Baal

(M. Sc. Chemie)

aus

Balkaschino, Kasachstan

Marburg, 2018

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2013 bis Mai 2018 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg in der Arbeitsgruppe und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: UMR = 1180)
als Dissertation angenommen am:

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Eric Meggers

Tag der mündlichen Prüfung:

Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde. Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation mit dem Titel

2,9-Diazadibenzoperylene und 2,9-Dimethyldibenzoperylene:

Über reduktive Aromatisierung zu vierfach funktionalisierten Polyaromaten

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet habe sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuches oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, den _____._____._____. Unterschrift: _____.

Abkürzungsverzeichnis

APCI	<i>Atmospheric-pressure chemical ionization</i>	Me	Methyl
Ar	Aryl	min.	Minute(n)
Bu	Butyl	MS	Massenspektrometrie
CC	<i>column chromatography</i>	<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>	n. b.	nicht bestimmt
CV	Cyclovoltammetrie	NaHMDS	Natrium-bis(trimethylsilyl)amid
d	<i>day(s)</i>	NfF	Perfluorbutansulfonsäurefluorid
DBU	Diazabicycloundecen	NMR	nuclear magnetic resonance
DC	Dünnschichtchromatographie	Ox	Oxidation
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin	Ph	Phenyl
DCM	Dichlormethan	PL	Photolumineszenz
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon	Pr	Propyl
DFT	<i>density functional theory</i>	<i>p</i> -TsCl	<i>p</i> -Toluolsulfonsäurechlorid
DMSO	Dimethylsulfoxid	Red	Reduktion
DPV	Differentialpulsvoltammetrie	r.t.	Raumtemperatur
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen	TBAF	Tetrabutylamoniumfluorid
exc.	Überschuss (eng. <i>excess</i>)	TDDFT	<i>time dependent density functional theory</i>
eq	<i>equivalent</i>	Tf ₂ O	Trifluormethansulfonsäureanhydrid
ESI	Elektrosprayionisation	TFSI	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid
Et	Ethyl	TGA	thermogravimetrische Analyse
FD	<i>field desorption</i>	THF	Tetrahydrofuran
h	<i>hour(s)</i>	TMS	Trimethylsilyl
Hex	Hexyl	Tol	Toluol
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>	TRPL	<i>time-resolved photoluminescence</i>
HRMS	<i>high-resolution mass spectrometry</i>	Ts	Toluolsulfonyl
HTFSI	<i>Bis(trifluormethan)sulfonimid</i>	Ts ₂ O	<i>p</i> -Toluolsulfonsäureanhydrid
IR	Infrarot	SuFEx	<i>sulfur(VI) fluoride exchange</i>
kat.	katalytisch	UV	Ultraviolett
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>	Vis	<i>visible</i>
MALDI	<i>matrix assisted laser desorption ionization</i>		

Verbindungsverzeichnis

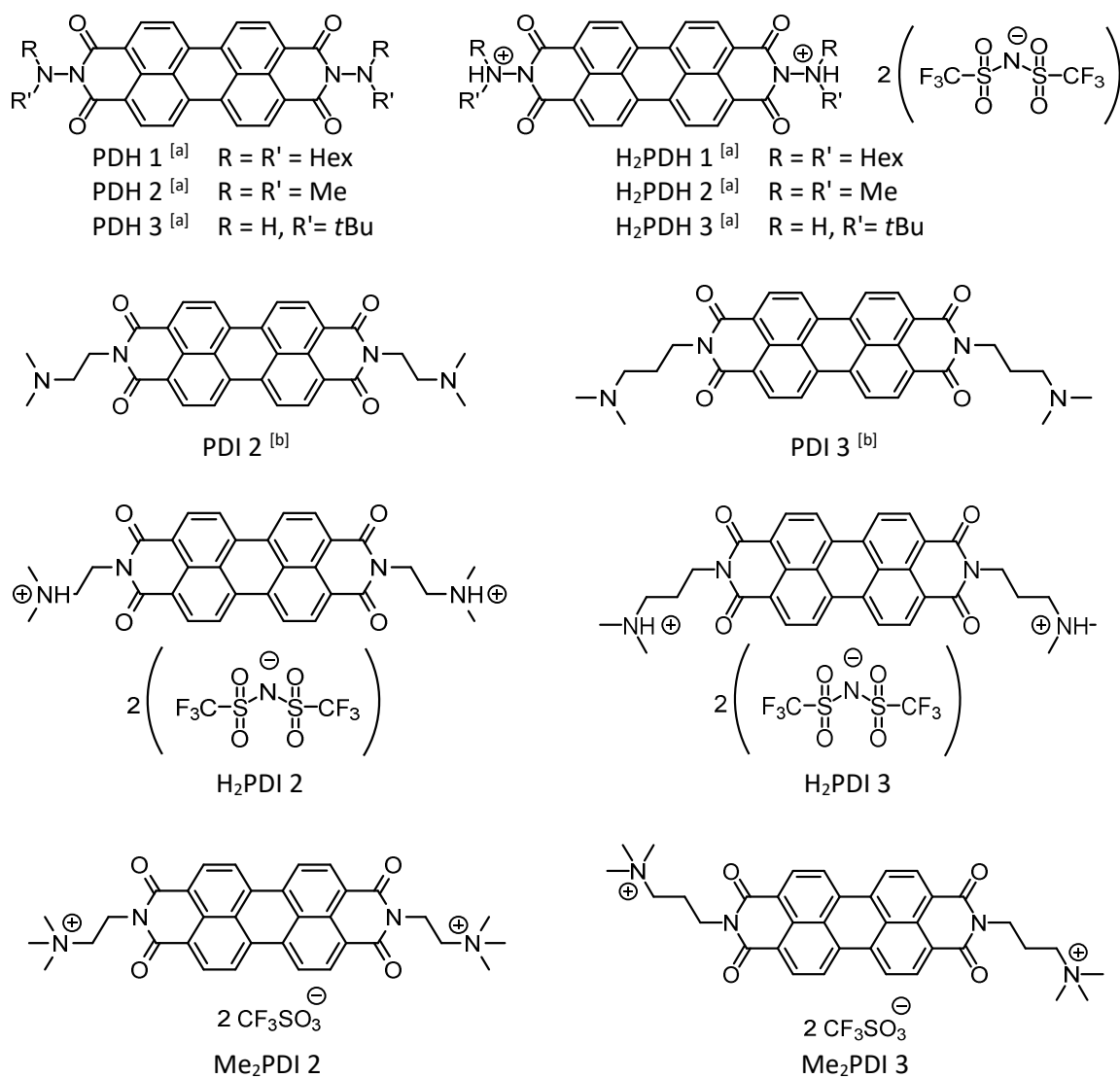
Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Verbindungen sind im Folgenden zusammengefasst und nach Kapiteln sortiert. Alle literaturbekannten Verbindungen sind mit einer entsprechenden Markierung versehen. Alle anderen Moleküle wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisiert.

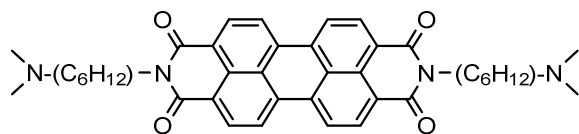
Kapitel 3: *N*-Aminorylenimide, genannt Rylenhydrazide.

Kapitel 4: Perylenimide mit Ankerfunktionen und AB-Typ Perylene.

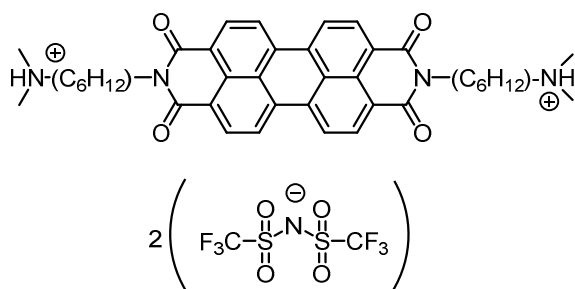
Kapitel 5: 1,3,8,10-funktionalisierte, kurz alpha-funktionalisierte, 2,9-Diazadibenzoperylene und 2,9-Dimethyldibenzoperylene.

Kapitel 3 – Rylenhydrazide

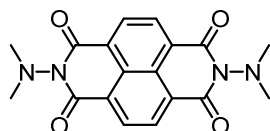




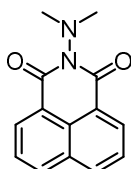
PDI 4 ^[a]



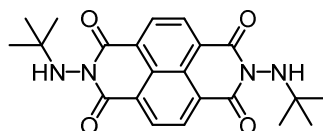
H₂PDI 4



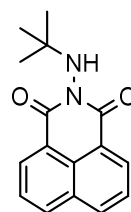
NDH 1



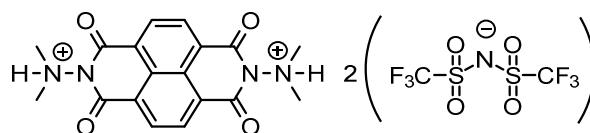
NMH 1



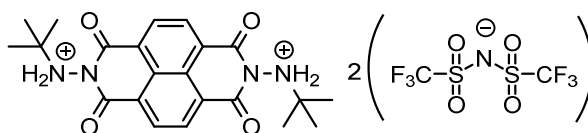
NDH 2



NMH 2

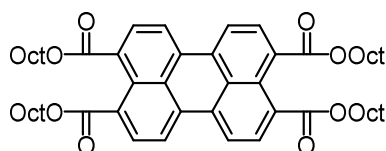


H₂NDH 1

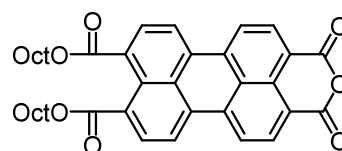


H₂NDH 2

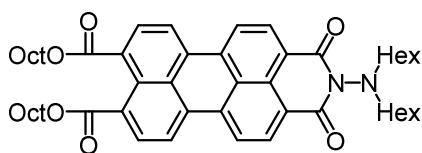
Kapitel 4 – Perylenimide mit Ankerfunktionen und AB-Typ Perylene



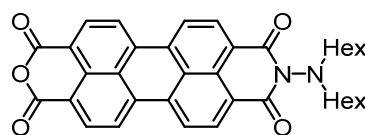
PTE ^[b]



PDEA 1 ^[c]

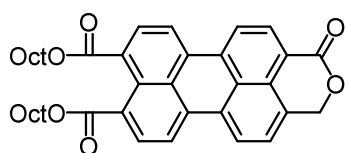


PIA 1

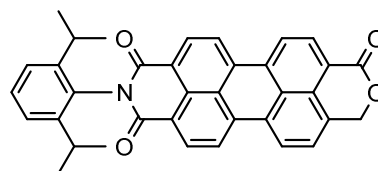


PIA 2

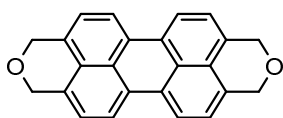
[a] Z. Xu, W. Cheng, K. Guo, J. Yu, J. Shen, J. Tang, W. Yang, M. Yin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 9784-9791. [b] S. Sengupta, R. K. Dubey, R. W. M. Hoek, S. P. P. van Eeden, D. D. Gunbaş, F. C. Grozema, E. J. R. Sudhölter, W. F. Jager, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 6655-6662. [c] C. Xue, R. Sun, R. Annab, D. Abadi, S. Jin, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 853-856.



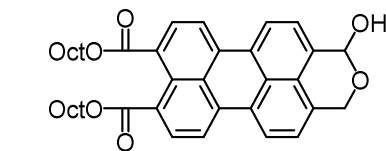
PDE 1



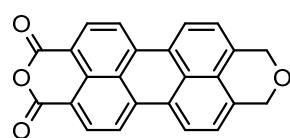
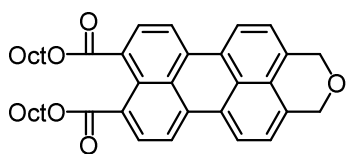
PDE 2



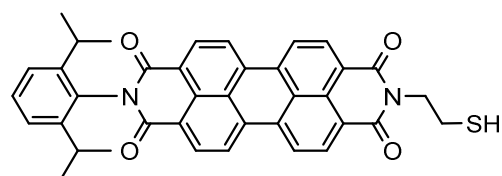
PDE 3



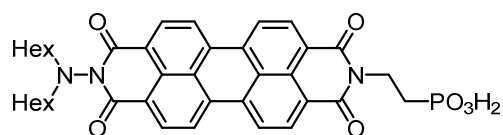
PDE 4



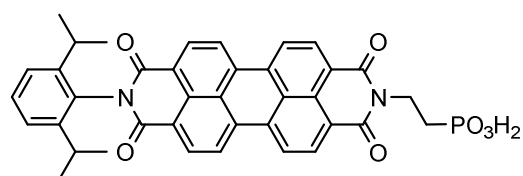
PHA



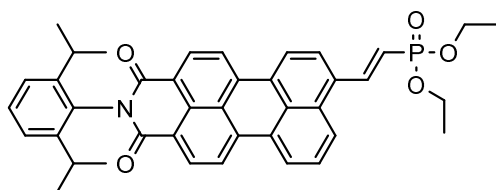
PDI 5



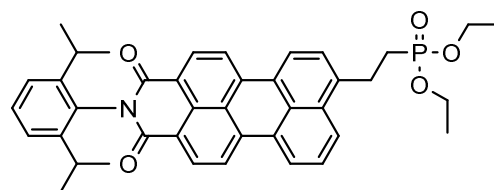
PDI 6



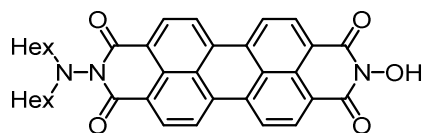
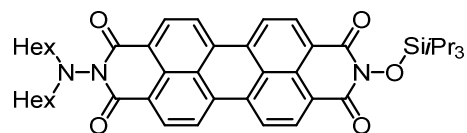
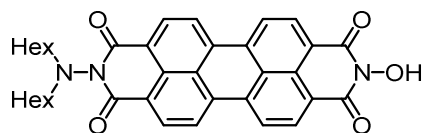
PDI 7



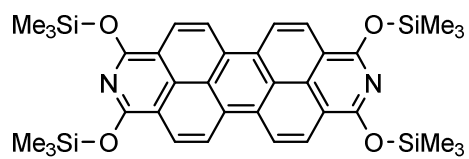
PMI 2



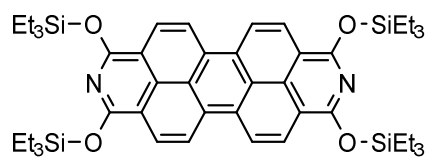
PMI 3



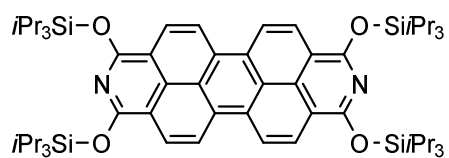
Kapitel 5 – 2,9-Diazadibenzoperylene und 2,9-Dimethyldibenzoperylene



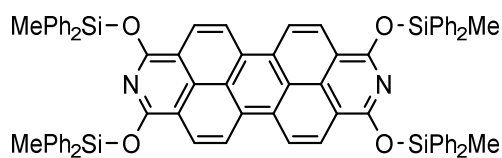
DDP 1 [a]



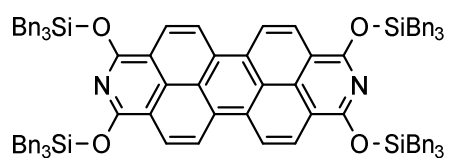
DDP 2



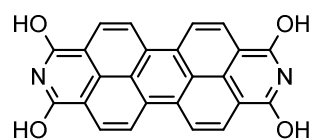
DDP 3



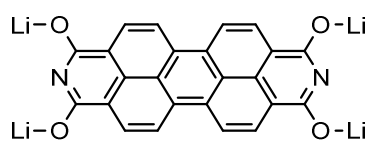
DDP 4



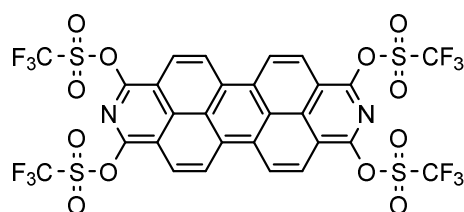
DDP 5



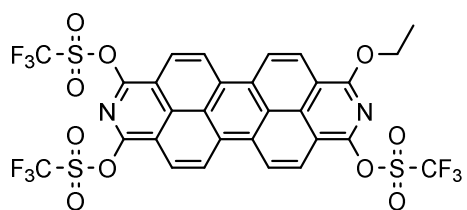
DDP 6



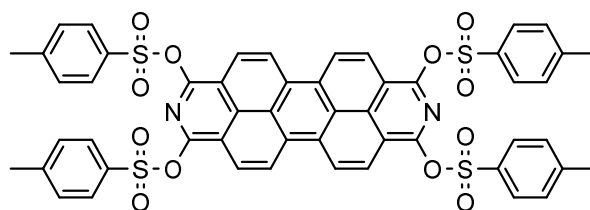
DDP 7



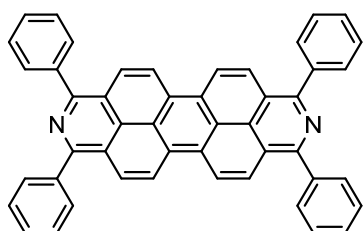
DDP 8



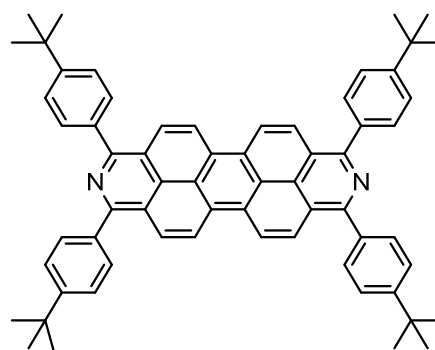
DDP 9



DDP 10

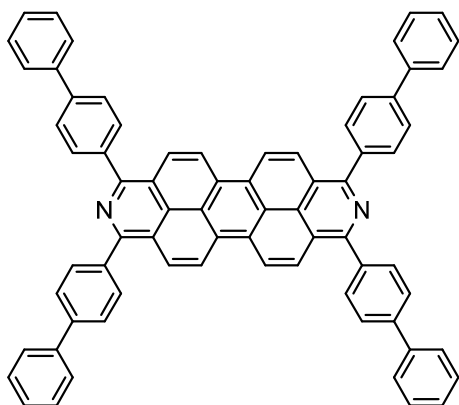


DDP 12

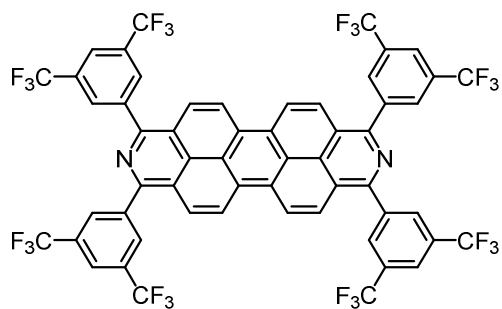


DDP 13

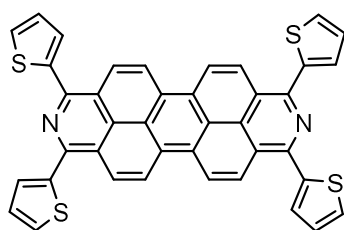
[a] H. Sachdev, EP2390253A1, **2011**.



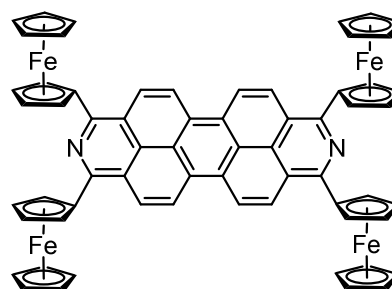
DDP 14



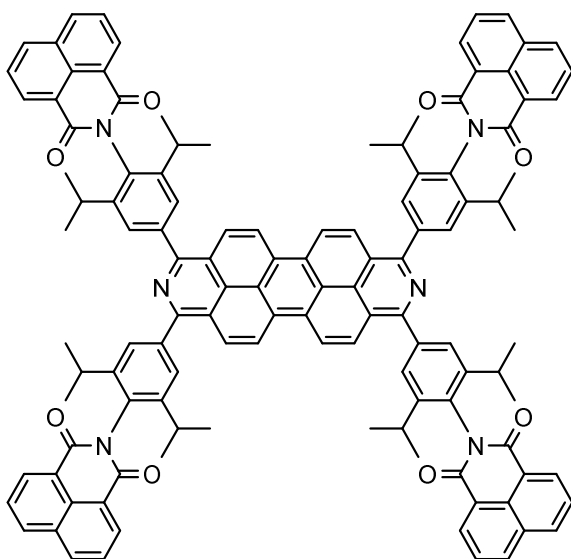
DDP 18



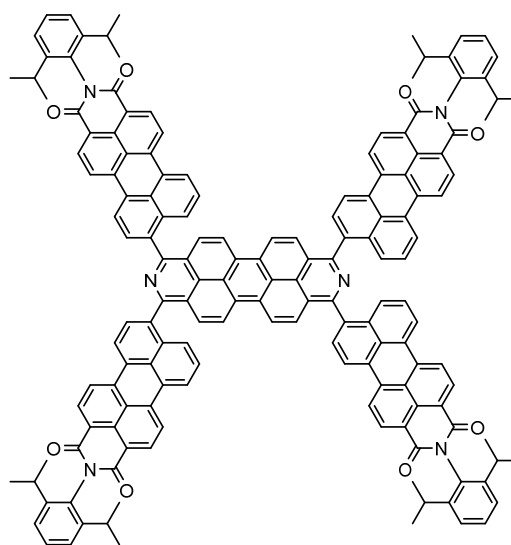
DDP 19



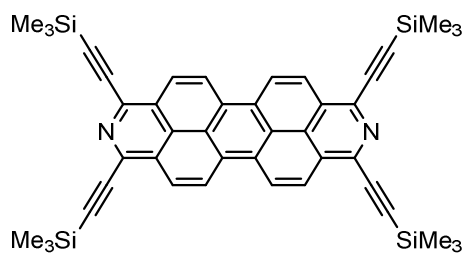
DDP 20



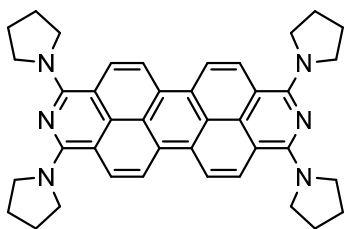
DDP 22



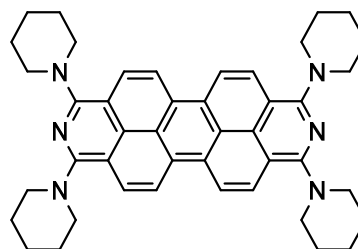
DDP 23



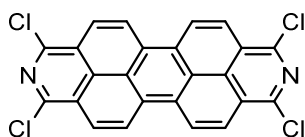
DDP 24



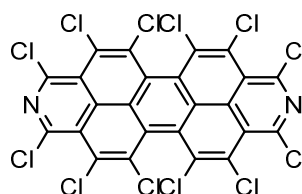
DDP 29



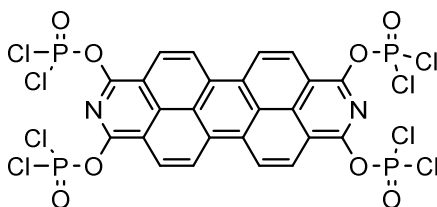
DDP 30



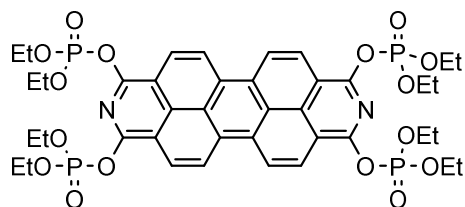
DDPCl₄



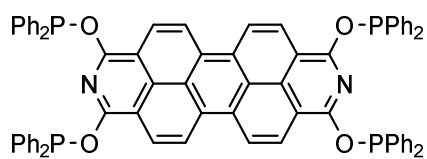
DDPCl₁₂



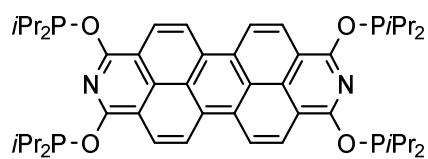
DDP 35



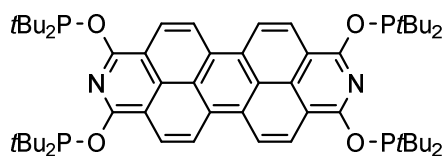
DDP 36



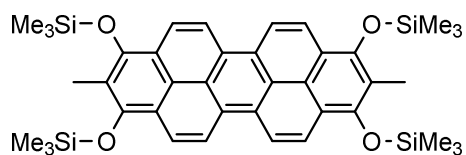
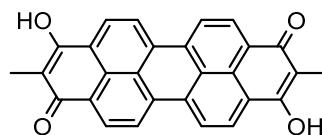
DDP 40



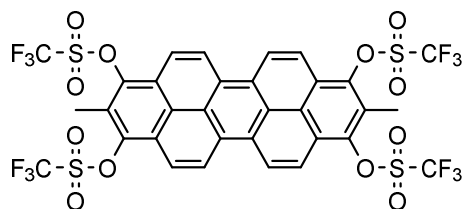
DDP 41



DDP 42

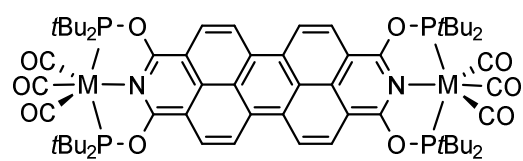
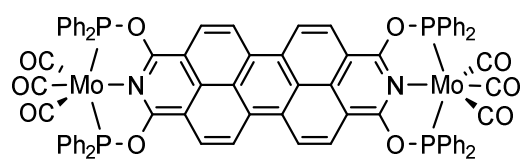


DBP 1

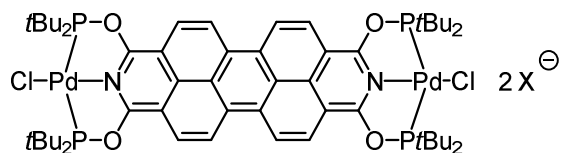


DBP 2

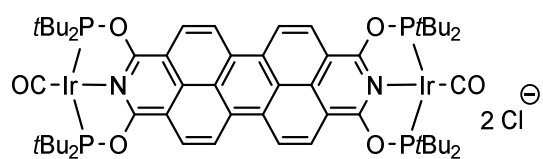
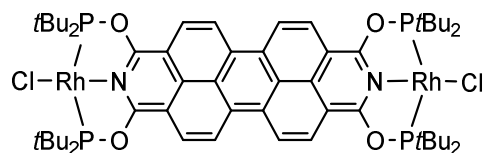
DDP-Metallkomplexe



M = Cr, Mo, W



X = Cl, BPh₄, SbF₆, PF₆, NTf₂



Inhaltsverzeichnis

1	Stand der Forschung	1
1.1	Perylenimide: Vielseitige Pigmente und Farbstoffe	2
1.1.1	Synthese funktionalisierter Perylenmonoimide	4
1.1.2	Perylene in Farbstoffsolarzellen	6
1.1.3	Perylentetracarbonsäuretetraester- und carbonsäurediester	7
1.1.4	Optische Eigenschaften von Perylendiimiden	8
1.1.5	Perylene in Fluoreszenzanwendungen	11
1.2	Dibenzoperylene – Peropyrene	15
1.3	2,9-Diazadibenzoperylene	20
1.4	1,3,8,10-Tetraazadibenzoperylene	24
2	Motivation und Zielsetzung	28
3	Photoinduzierter Elektronentransfer in Perylendihydraziden	30
3.1	Naphthalinhydrazide als Modelverbindungen	32
3.2	Perylendihydrazide- und diimide	34
3.2.1	Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen protonierter Perylendihydrazide ...	35
3.2.2	Elektrochemische Eigenschaften	37
3.2.3	Quantenmechanische Betrachtungen	38
3.2.4	GIBBS-Energie des photoinduzierten Elektronentransfers	40
3.3	Spektroskopische Untersuchungen des PET und zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen	42
3.3.1	Effekt der Protonierung	42
3.3.2	Effekt des Donor-Akzeptor-Abstandes	43
3.3.3	Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie	44
4	Einführung neuer Ankergruppen an Perylen durch klassische Methoden und selektive Reduktion funktioneller Gruppen	47
4.1	Perylene mit klassischen Ankergruppen	48
4.1.1	Perylendiimide mit Ankerfunktionen	48
4.1.2	Perylenmonoimide mit Ankerfunktionen	51
4.2	Selektive Reduktionen und Einführung nicht klassischer Ankergruppen	53
4.2.1	Durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum Perylenlacton	54
4.2.2	Durch Reduktion mit Borhydriden zu Perylenlactol	56
4.2.3	Durch Reduktion mit Boran zu Tetrahydropyranoperylen	58
4.2.4	Anker-Funktionalisierung des Perylenlactols	60
4.2.5	Spektroskopische Eigenschaften	61

5	<i>alpha</i> -Funktionalisierte 2,9-Diazadibenzoperylene und Dibenzoperylene.....	62
5.1	Tetrasilylether-2,9-Diazadibenzoperylen.....	62
5.1.1	Syntheseoptimierung von Tetrasilylether-2,9-Diazadibenzoperylenen.....	65
5.1.2	Synthesen und Eigenschaften.....	70
5.1.3	Optische und elektronische Eigenschaften	75
5.1.4	Entschützung und Stabilität – Desilylierung und Oxidation	79
5.2	Tetrasulfoxy-2,9-diazadibenzoperylene – Der Schlüssel zu <i>alpha</i> -funktionalisierten 2,9-Diazadibenzoperylenen.....	84
5.2.1	Synthese von DDP-Tetratriplat über die Lithiumsalz-Route.....	85
5.2.2	Basenkatalysierte Eintopfsynthese von DDP-Tetratriplat	90
5.2.3	Strukturelle und elektronische Eigenschaften.....	93
5.2.4	Versuche zur Darstellung weiterer Sulfonsäure-Derivate	95
5.3	Tetraaryl-2,9-diazadibenzoperylene.....	98
5.3.1	Synthese und Eigenschaften von Tetraaryl-2,9-diazadibenzoperylenen	99
5.3.2	Strukturelle Eigenschaften von Tetraaryl-2,9-diazadibenzoperylene	105
5.3.3	Synthese funktioneller Tetraaryl-2,9-diazadibenzoperylene	108
5.3.4	Optische Eigenschaften von Tetraaryl-2,9-diazadibenzoperylenen.....	116
5.3.5	Elektrochemische Eigenschaften von Tetraaryl-2,9-diazadibenzoperylenen	118
5.4	Tetraalkinyl-2,9-diazadibenzoperylene	126
5.4.1	Synthese von Tetraalkinyl-2,9-diazadibenzoperylen.....	126
5.4.2	Elektronische Eigenschaften von Tetraalkinyl-2,9-diazadibenzoperylen	129
5.5	Tetraamino-2,9-diazadibenzoperylene.....	132
5.5.1	Synthese von Tetraamino-2,9-diazadibenzoperylenen.....	133
5.5.2	Optische Eigenschaften von Tetraamino-2,9-diazadibenzoperylenen.....	137
5.6	Halogenierte und phosphorylierte 2,9-Diazadibenzoperylene	140
5.6.1	Chlorierungen von 2,9-Diazadibenzoperylen	140
5.6.2	Versuche zur Fluorierung von 2,9-Diazadibenzoperylen.....	152
5.6.3	Versuche zur Bromierung von 2,9-Diazadibenzoperylen	154
5.6.4	Versuche zur Iodierung von 2,9-Diazadibenzoperylen.....	155
5.7	Tetraphosphinit-2,9-Diazadibenzoperylen	156
5.7.1	Synthese von Phosphinit-DDPs.....	156
5.7.2	Photophysikalische Eigenschaften von Phosphinit-DDP	158
5.7.3	Molekülstruktur von DDP 42	159
5.8	DDP-Phosphinit-Komplexe	162
5.8.1	Komplexe der Gruppe VI-Metalle.....	163
5.8.2	Komplexe der späten Übergangsmetalle	168
5.9	Dibenzoperylene.....	173
5.9.1	Synthese von Dibenzoperylenen	173
5.9.2	Optische und elektronische Eigenschaften <i>alpha</i> -substituierter DBPs.....	176

5.9.3	Ausblick: Unsymmetrisch substituierte Dibenzoperylene	179
5.9.4	Ausblick: 2-Azadibenzo- und 2-Azoniumdibenzoperylene	180
6	Zusammenfassung	182
7	Summary	194
8	Synthesevorschriften und Analytik	206
8.1	Allgemeine Bemerkungen	206
8.2	Analytische und spektroskopische Methoden	206
8.2.1	NMR-Spektroskopie	206
8.2.2	Massenspektrometrie	207
8.2.3	Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)	207
8.2.4	Elementaranalyse (CHNS-Analyse)	207
8.2.5	Kristallstrukturanalyse	208
8.2.6	Absorptions- und Emissionsspektroskopie	208
8.2.7	Cyclovoltammetrie (CV) und Differentialpulsvoltammetrie (DPV)	208
8.2.8	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	208
8.3	Theoretische Methoden	209
8.4	Synthesevorschriften für Rylenimide	210
8.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 1: Perylendiimide und <i>N,N'</i> -Diaminoperylendiimide (Perylendihydrazide)	210
8.4.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 2: Protonierung und Methylierung der Perylendiimide und Perylendihydrazide	210
8.4.3	Perylendiimide	210
8.4.4	Naphthalindiimide	215
8.4.5	Naphthalinimide	218
8.4.6	Phenalene	220
8.4.7	Perylenester	225
8.4.8	Selektive Reduktion von Perylenanhydridimiden und Perylendiesteranhydriden ...	228
8.4.9	Perylene mit Ankerfunktionen	232
8.5	Synthesevorschriften Dibenzoperylene	237
8.5.1	Tetrakis(trialkylsilyloxy)-2,9-diazadibenzoperylene	237
8.5.2	Tetrahydroxy-2,9-Diazadibenzoperylen und dessen Salze	240
8.5.3	Tetrasulfoxy-2,9-diazadibenzoperylene	241
8.5.4	Tetraaryl-2,9-diazadibenzoperylene	244
8.5.5	Tetraamino-2,9-diazadibenzoperylene	253
8.5.6	Tetrahalogen-2,9-diazadibenzoperylene	256
8.5.7	Chlorierte 2,9-Diazadibenzoperylene	258
8.5.8	Dodecachloro-2,9-diazadibenzoperylen	262
8.5.9	Tetraalkyl- und aryether-2,9-diazadibenzoperylene	263
8.5.10	Tetraphosphinit-2,9-diazadibenzoperylene	265

8.5.11	Tetraphosphat-2,9-diazadibenzoperylene	268
8.5.12	Alkynyl-2,9-Diazadibenzoperylen	269
8.5.13	Dibenzoperylene.....	271
8.5.14	DDP-Komplexe mit Gruppe VI-Metallen.....	274
8.5.15	DDP-Komplexe mit späten Übergangsmetallen	277
8.6	Kristallographischer Anhang	283
8.6.1	Molekülstruktur von DDP 1, DDP(OSiMe ₃) ₄	283
8.6.2	Molekülstruktur von DDP 3, DDP(OSiPr ₃) ₄	286
8.6.3	Molekülstruktur von DDP 8, DDP(OSO ₂ CF ₃) ₄	288
8.6.4	Molekülstruktur von DDP 13, DDP(4- <i>t</i> BuPh) ₄	290
8.6.5	Molekülstruktur von DDP 14, DDP(Biphenyl) ₄	292
8.6.6	Molekülstruktur von DDP 18, DDP(3,5-Ph(CF ₃) ₂) ₄	294
8.6.7	Molekülstruktur von DDP 42, DDP(OPtBu ₂) ₄	296
8.6.8	Molekülstruktur von DBP 1, 2,9-Me ₂ -DBP(OSiMe ₃) ₄	298
8.6.9	Molekülstruktur von <i>N</i> -Dimethylamino-naphthalinimid NMH 1	300
8.6.10	Molekülstruktur von <i>N-tert</i> -Butylamino-naphthalinimid NMH 2.....	302
8.6.11	Molekülstruktur von <i>N,N'</i> -Bis(dimethylammnonium)-3,4,9,10- perylentetracarbonsäurediimid bis(trifluormethan)sulfonimid [H ₂ PDH 2][NTf ₂] ₂	303
9	Literatur.....	304
10	Anhang.....	313

1 Stand der Forschung

Die Chemie heteroaromatischer Verbindungen umfasst ein sehr weites Feld und die Forschung von mehr als einem Jahrhundert. Schon früh fanden Heteroaromaten Anwendung als Farbstoffe und Pigmente, etwa in Form des synthetischen Anilinpurpurs (PERKIN, 1856)^[1] und des Indigo (BAYER, 1878).^[2] Die Nachfrage nach synthetischen Farbstoffen zu Beginn des letzten Jahrhunderts verlieh der chemischen Industrie einen Wachstumsschub und führte zu einer rasanten Zunahme synthetisch produzierter Stoffe.

Die aktuelle Forschung untersucht organische Farbstoffe für ein wesentlich erweitertes Anwendungsfeld.^[3-6] Neben Fluoreszenzanwendungen in Lasern^[7] und in der Medizin,^[8] werden heteroaromatische Farbstoffe auf Grund ihrer elektronischen Eigenschaften in der Photovoltaik und der organischen Elektronik eingesetzt.^[9-12]

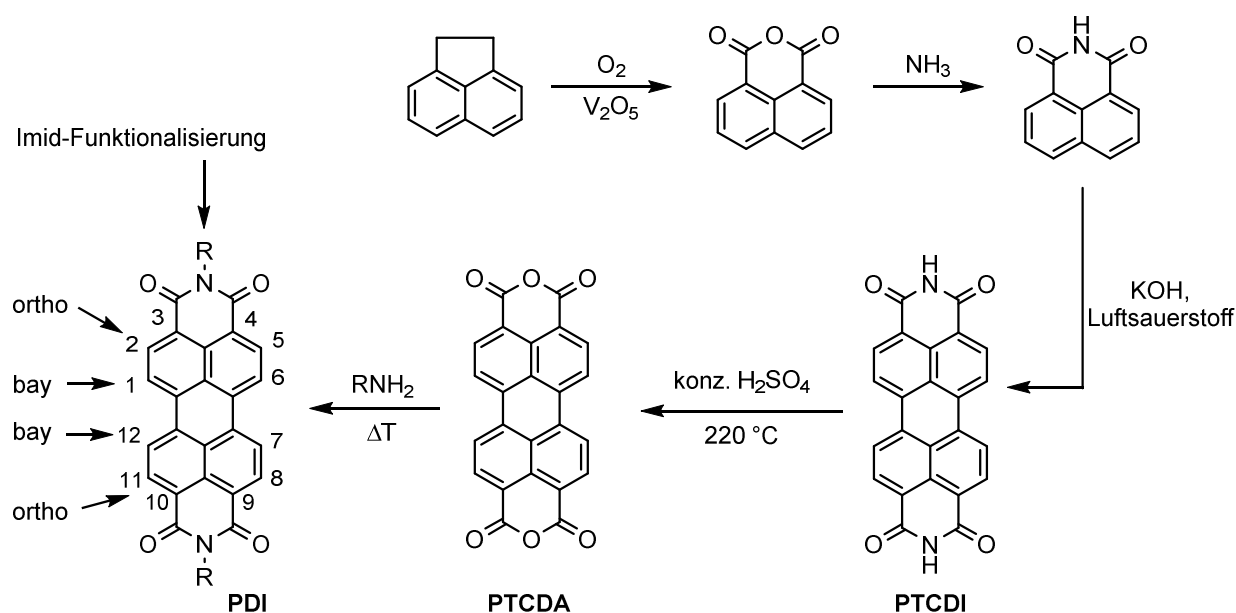


Abbildung 1: Historisches Etikett von 1903 für Indigolieferungen nach China, einem der wichtigsten Exportmärkte für das BASF-Produkt. Entnommen aus ^[2].

1.1 Perylenimide: Vielseitige Pigmente und Farbstoffe

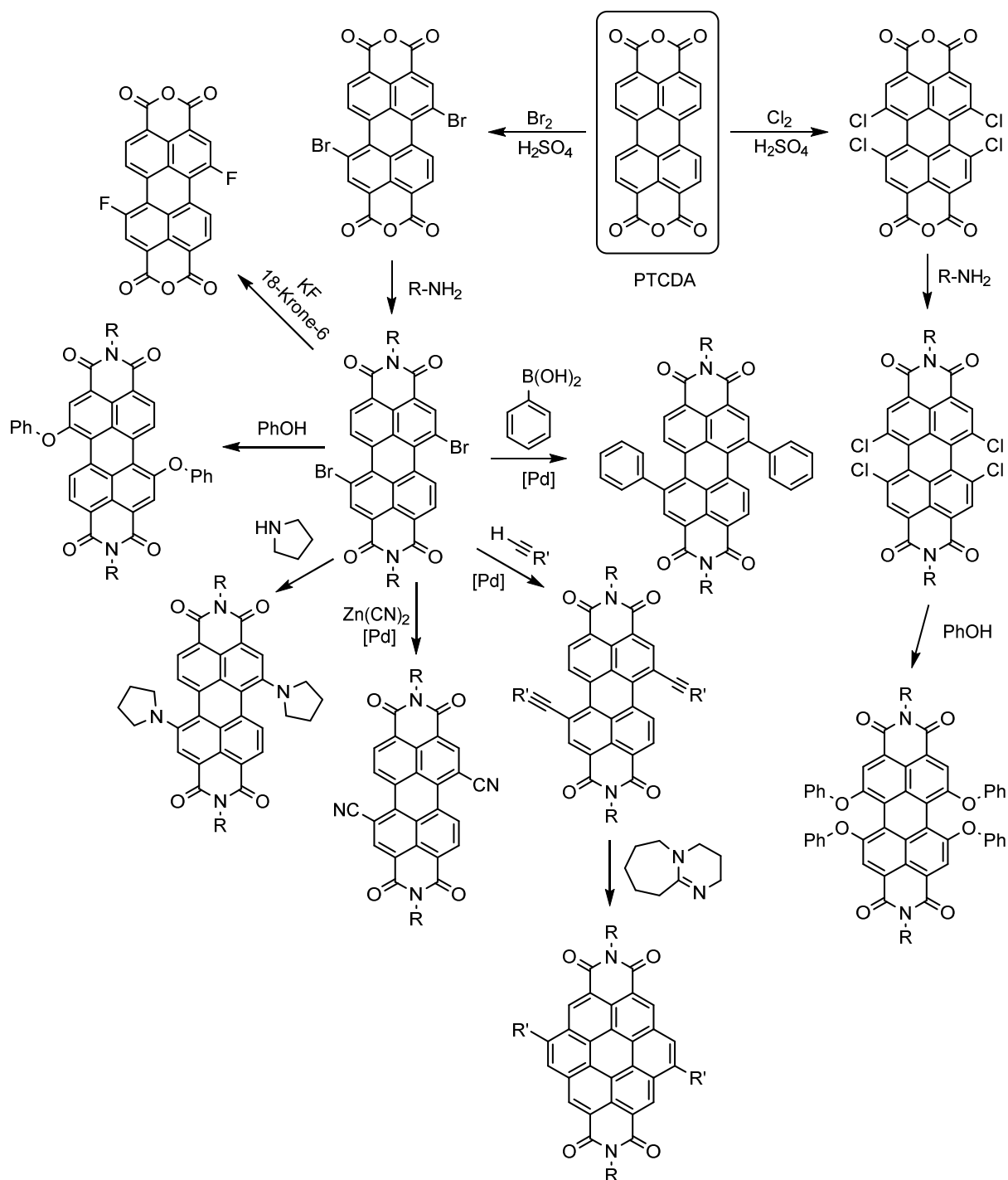
Auf Perylen basierende Pigmente und Farbstoffe gehören zu den meistgenutzten und erforschten polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (engl. *polycyclic aromatic hydrocarbon*, PAH).^[5, 9] Besonders Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) und die daraus hervorgehenden Perylendiimide (PDIs) sind auf Grund ihrer Modifizierbarkeit und chemischen und photophysikalischen Stabilität zu einer bedeutenden Klasse von PAHs geworden.

PTCDA ist ein kommerziell erhältliches Pigment, dessen industrielle Synthese von Acenaphthen ausgeht und welches bei hohen Temperaturen in der Gasphase über Vanadium(V)-oxid zu Naphthalin-carbonsäureanhydrid oxidiert wird.^[13-14] Durch anschließende Reaktion mit Ammoniak und Umsetzung des gebildeten Naphthalinimids in geschmolzenem Kaliumhydroxid unter Luftoxidation wird Perylentetracarbonsäurediimid (PTCDI) erhalten. Durch Hydrolyse in konzentrierter Schwefelsäure bei 220 °C wird PTCDA gewonnen (Schema 1). Daraus werden durch Umsetzungen mit aliphatischen Aminen oder Anilinderivaten die entsprechenden schwerlöslichen Pigmente erhalten.



Schema 1: Industrielle Herstellung von Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) und Perylentetracarbonsäurediimid (PTCDI).^[13-14]

Für photophysikalische Anwendungen wie zum Beispiel in der organischen Photovoltaik wurden zwei allgemeine Ansätze zur Steigerung der Löslichkeit von PDIs entwickelt. Der erste Ansatz beruht auf dem Anbringen von sterisch anspruchsvollen Resten am Imid-Stickstoffatom. Die zweite Herangehensweise erfordert die Substitution am Perylengerüst. Beide Funktionalisierungen dienen dazu, die π - π -Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zu verringern und ihre Löslichkeit zu steigern.^[15-16]



Schema 2: Übersicht der Synthesemöglichkeiten für bay-substituierte Perylendiimide.^[14, 17-26]

Schema 2 gibt einen Überblick über die vielfältigen Synthesemöglichkeiten bay-substituierter Perylendiimide. 1,6,7,12-Tetrachlor- und 1,7-Dibrom-PTCDA stellen Ausgangsverbindungen für weiterführende bay-funktionalisierte PDIs dar, die durch Aminolyse des PTCDAs erhalten werden. Die Umsetzung mit Phenol in Gegenwart von Kaliumcarbonat in *N*-Methylpyrrolidon führt zum Beispiel zu löslichen Tetraphenoxyderivaten mit verdrillten aromatischen Gerüsten.^[18] Die zweifache bay-Bromierung liefert stets ein Gemisch aus 1,6- und 1,7-Isomeren, die nach Aufreinigung in Substitutions- und Kreuzkuppelungsreaktionen weiter funktionalisiert werden.^[19] Eine vierfache 1,6,7,12-Bromierung

ist unter harschen Reaktionsbedingungen (Br_2 , H_2SO_4 , $110\text{ }^\circ\text{C}$, 7 d) möglich.^[20] 1,7-Alkynyl-PDIs ermöglichen durch eine Zyklisierungsreaktion in Gegenwart von Diazabicycloundecen (DBU eine Erweiterung des π -Systems und die Synthese von Coronen.^[21-23] 2009 gelang SHINOKUBO *et al.* die Einführung von Alkyl- und Arylgruppen in *ortho*-Position durch Ruthenium-katalysierte C-H-Aktivierung, so dass seitdem auch die Synthese 2,5,8,11-substituierter PDIs möglich ist (Abbildung 2).^[25-26] Da sich die Substituenten hierbei nicht gegenseitig abstoßen, führen sie nicht wie bei *bay*-substituierten PDIs zu einer Verdrillung des aromatischen Systems.^[27] Verglichen zu nichtsubstituierten PDIs weisen diese Derivate eine verstärkte Festkörperfluoreszenz auf.^[14]

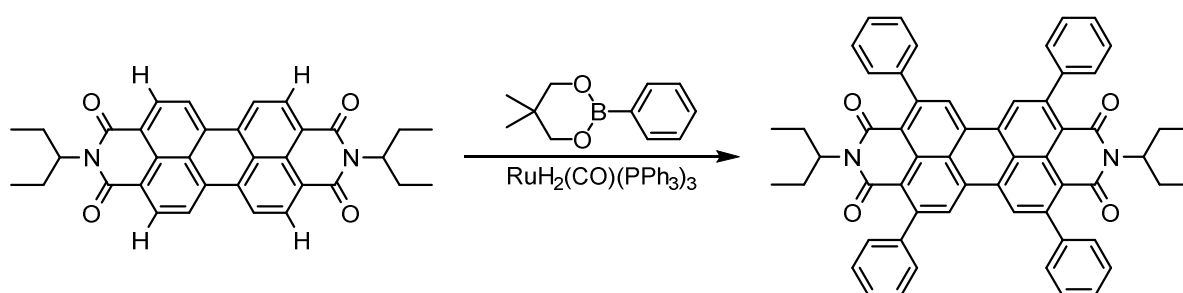
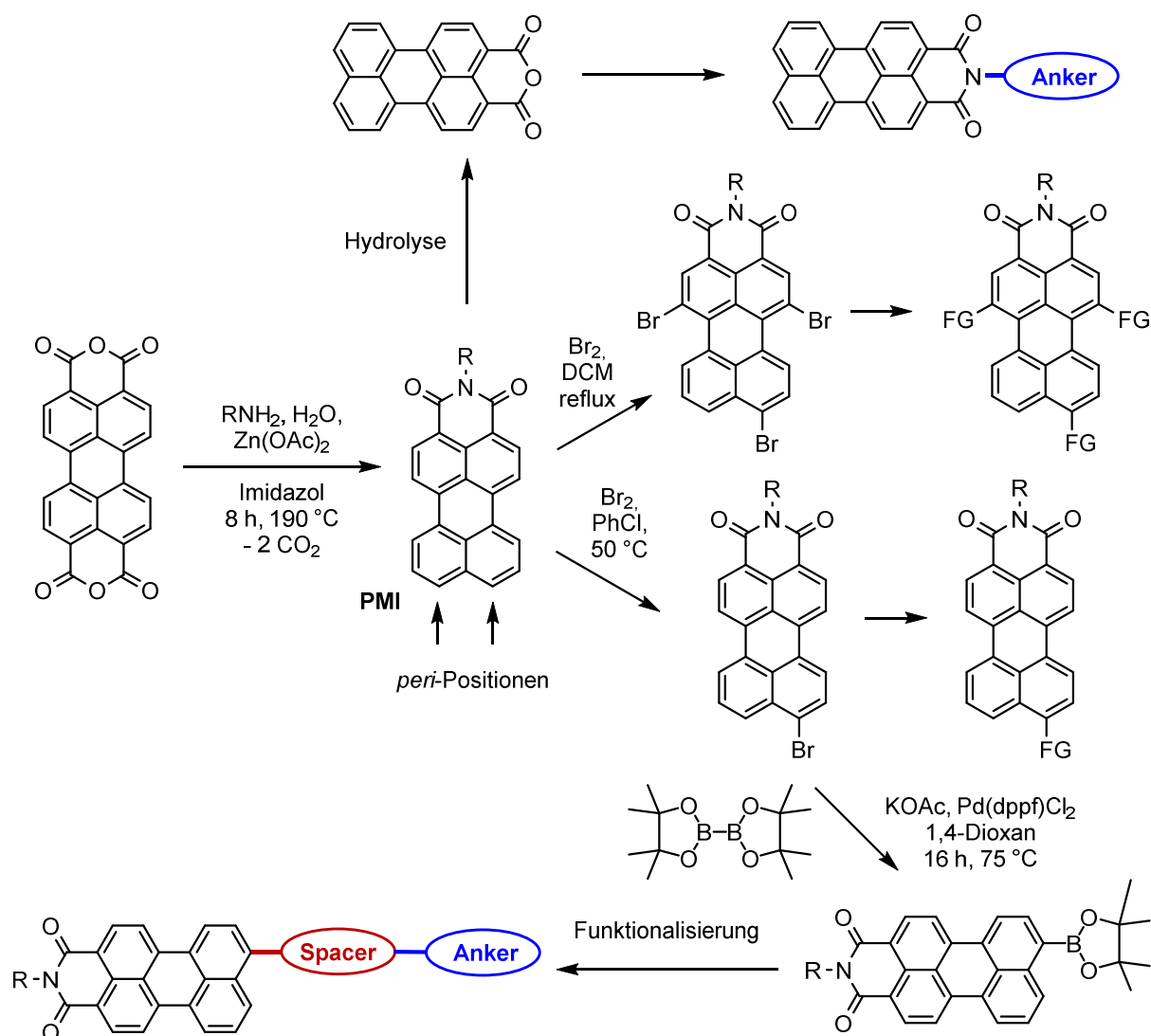


Abbildung 2: Synthese 2,5,8,11- bzw. *ortho*-Aryl-substituierter PDIs.

1.1.1 Synthese funktionalisierter Perylenmonoimide

Perylenmonoimide (PMIs) besitzen im Vergleich zu PDIs unsubstituierte Kohlenstoffatome in *peri*-Position und damit zwei weitere Funktionalisierungsmöglichkeiten. Sie sind Schlüsselbausteine zum Aufbau von größeren Rylenfarbstoffen und von *push-pull*-Systemen.^[4, 28-31] PMIs werden durch Umsetzung von PTCDA mit sterisch anspruchsvollen Aminen bei $190\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.^[32] Eine hohe Ausbeute der Decarboxylierung wird durch Spuren von Wasser begünstigt (Schema 3). Der Verlust einer Imid-Funktion führt bei PMIs zu einer etwas energiereicheren Absorption bei etwa 520 nm und einer deutlich energieärmeren Fluoreszenz bei etwa 560 nm . Sie ist die Folge eines ausgeprägteren Dipolmoments. Damit verbunden ist eine Zunahme der STOKES-Verschiebung auf 40 nm , während diese für unsubstituierte PDIs nur etwa 10 nm beträgt.^[33] Wie PDIs zeichnen sich auch PMIs durch hohe Fluoreszenzquantenausbeuten aus ($>90\%$).^[34]

Die unterschiedliche Reaktivität der *bay*- und der reaktiveren *peri*-Positionen gegenüber Brom ermöglicht durch Wahl des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur eine selektive Darstellung von mono- oder tribromierten PMIs.^[29] Dreifach bromierte PMIs ermöglichen durch die unterschiedliche Reaktivität der *bay*- und *peri*-Bromsubstituenten eine sukzessive und selektive Kernfunktionalisierung mit unterschiedlichen Substituenten. Beispielhaft ist die Einführung von Donor-Funktionen in *peri*- und *bay*-Position in Abbildung 3 gezeigt. Durch Variation der Substituenten werden *push-pull*-PMIs erhalten, die in einem breiten Spektrum des sichtbaren Lichts bis in den nahen IR-Bereich absorbieren.^[35]



Schema 3: Synthese von Perylenmonoimid und dessen Bromierung und Funktionalisierung mit funktionellen Gruppen (FG) und Synthese von PMIs mit Ankergruppen.^[30-31]

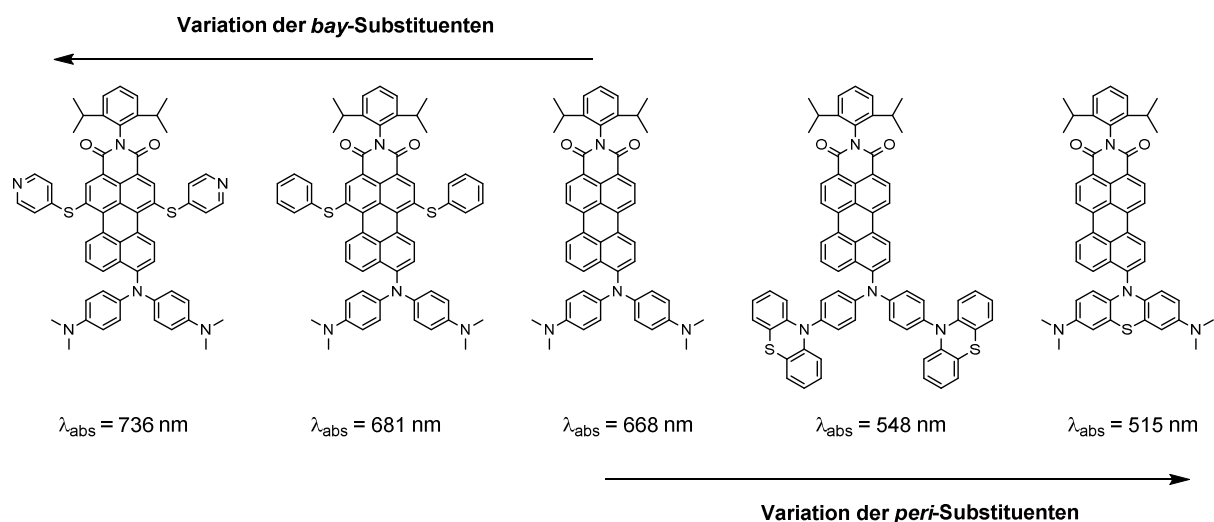


Abbildung 3: Peri- und bay-substituierte Perylenmonoimide mit push-pull-Charakter.^[35]

1.1.2 Perylene in Farbstoffsolarzellen

In Farbstoffsolarzellen (engl. *dye-sensitized solar cell*, DSSC) wurden Perylendiimide erstmals von GREGG *et al.* in untersucht.^[36-37] In Folge von Optimierungen durch Einführung von Pyrrolidin-substituenten in 1,6-Position erreichten DSSCs mit PDIs einen Wirkungsgrad von 2.6%. Die niedrigen Wirkungsgrade resultieren aus einem intrinsisch niedrigen Dipolmoment von Perylendiimiden, das die Ladungstrennung und die Injektion in den *Wide-Bandgap*-Halbleiter wie nanokristallines Ti₂O beeinflusst. Perylenmonoimide (PMIs) hingegen besitzen durch die Einführung von Donor- und Akzeptorgruppen naturgemäß ein stärkeres Dipolmoment. Beim Design der *sensitizer* wird zwischen p-Typ und n-Typ DSSCs unterschieden, für die jeweils unterschiedliche Anforderungen gelten. Während in n-Typ DSSCs eine Injektion von Elektronen in den anorganischen Halbleiter erfolgt, werden in p-Typ DSSCs Elektronenlöcher in das Halbleitermaterial injiziert.^[38] Abbildung 4 zeigt die verwendeten Farbstoffdesigns für beide DSSC-Typen.

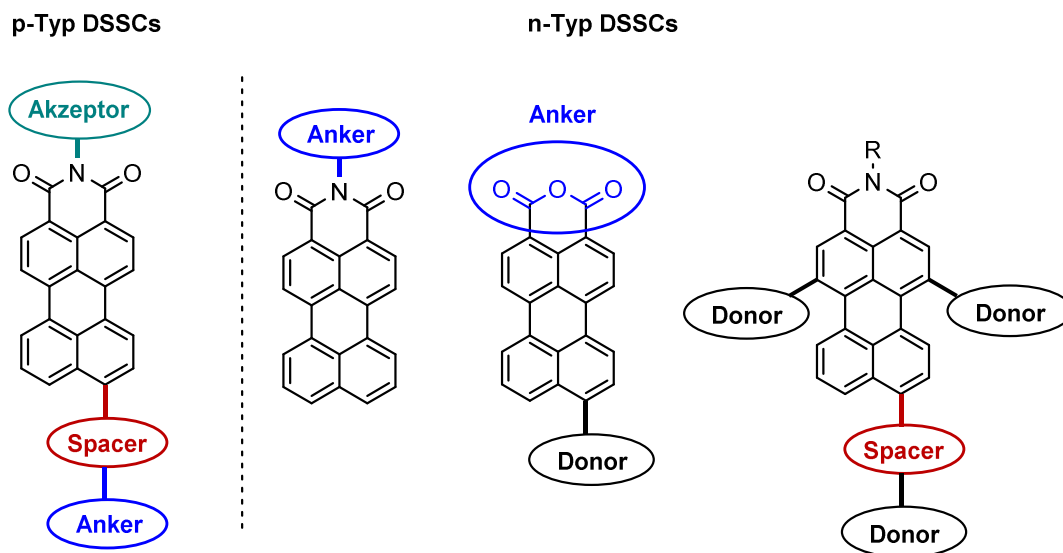
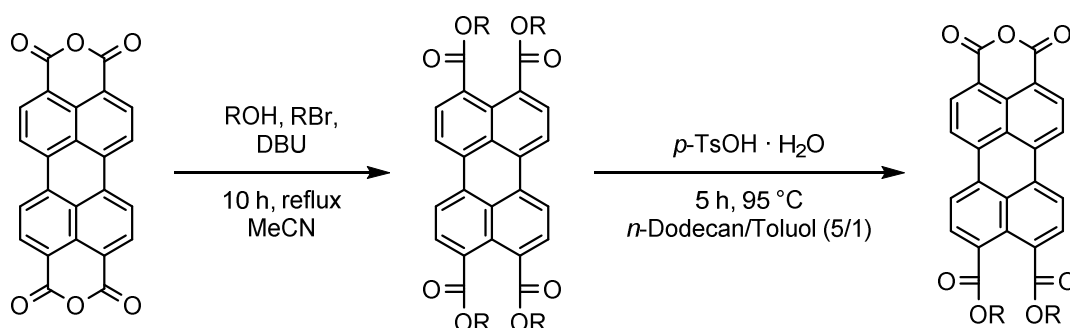


Abbildung 4: Strukturen von PMI-Farbstoffen für p-Typ und n-Typ DSSCs.^[3, 39-40]

Es sind ausgiebige Studien zum Einfluss der Donor- und Spacer-Gruppen durchgeführt worden.^[41] Der Einfluss der Ankergruppen hingegen ist für Perylenimide vergleichsweise wenig untersucht. Zwar ist bekannt, dass durch das Einführen verschiedener Ankerfunktionen die Ladungstransferprozesse beschleunigt und die Stabilität von DDSC erhöht werden können,^[41] jedoch sind auf Grund des einfachen synthetischen Zugangs in der Regel Anhydridfunktionen^[42-43] und Alkyl- oder Arylcarbon-säuren^[38, 40, 44] die meist verwendeten Ankergruppen bei Perylenimiden. Ein synthetischer Zugang zu neuen Ankergruppen ist für die Weiterentwicklung wirkungsvoller Perylensensitizer deshalb erforderlich.

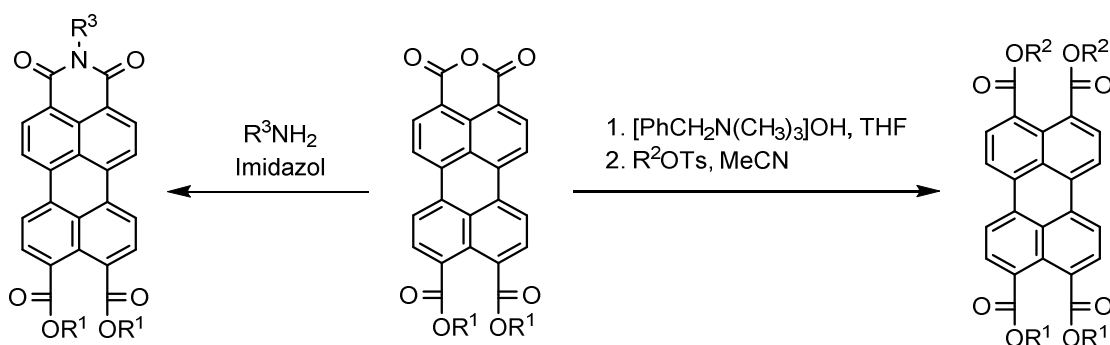
1.1.3 Perylentetracarbonsäuretetraester- und carbonsäurediester

Neben der Imidfunktionalisierung stellt die Veresterung der Anhydridfunktionen von PTCDA eine weitere Methode der axialen Perylenfunktionalisierung dar und führt zu Perylentetracarbonsäuretetraestern, kurz Perylentetraestern (PTEs) und Perylenmonoanhydridcarbonsäurediestern, kurz Perylendiestern (PDEs). Die zuerst entwickelten Synthesen führten zu symmetrischen, vierfach substituierten PTEs mit vier identischen Estergruppen (Schema 4).^[45-47] Durch die genaue Einstellung der Lösungsmittelpolarität und Reaktionstemperatur können unter sauren Reaktionsbedingungen Perylendiester in hohen Ausbeuten erhalten werden. Diese fallen in den unpolaren Lösungsmittelgemischen aus, so dass eine vollständige Esterhydrolyse und anschließende Kondensation zum PTCDA ausbleibt (Schema 4).^[48-49]



Schema 4: Synthese der Perylentetraester und Perylendiester.^[48-49]

Perylendiester sind vielseitige Ausgangsverbindungen, die sich zum Aufbau unsymmetrisch substituierter *N,N'*-PDIs und unsymmetrischer Perylentetraester als Mittel der Wahl etabliert haben (Schema 5). Ausgehend von PDE werden durch Umsetzung mit Aminen Perylenimiddiester erhalten, die durch Estershydrolyse und Kondensation zum Perylenimidanhydrid und erneute Umsetzung mit Aminen in unsymmetrische PDIs überführt werden.



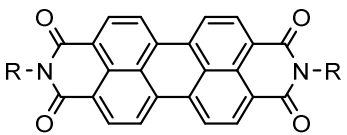
Schema 5: Synthese unsymmetrischer Perylentetraester und Perylenimiddiester.

Perylentetraester und -diester besitzen ähnlich wie PDIs hohe Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 100%.^[50] In den letzten beiden Jahren wurden *bay*-halogenierte Perylenester synthetisiert, die den Zugang zu einer Reihe neuer Perlenderivate ermöglichen.^[50-54]

1.1.4 Optische Eigenschaften von Perylendiimiden

Perylendiimide neigen auf Grund ausgeprägter π - π -Wechselwirkungen zu einer geringen Löslichkeit, so dass PDIs in ihrer ursprünglichen Nutzung auf Anwendungen als Pigmente in Farben und Lacken beschränkt waren. PDIs zeichnen sich im Festkörper durch einen starken kristallochromen Effekt aus.^[55] Imid-Substituenten bestimmen dabei die optischen Eigenschaften durch ihren Einfluss auf die unterschiedlichen Molekulpackungen im Kristall, die zu unterschiedlichen Orbitalwechselwirkungen und unterschiedlichen Farben führen. Dadurch wurden PDI-Pigmente erhalten, deren Farbe von Hellrot bis Schwarz reicht (Tabelle 1).^[56-57]

Tabelle 1: Farbspektrum von PDI-Pigmenten in Abhängigkeit vom Imid-Substituenten.^[56]

R	Absorptionsmaximum	
CH ₂ -CH ₃	500 nm	
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	574 nm	
CH ₃	569 nm	
CH ₂ -Ph	590 nm	
CH ₂ -CH ₂ -Ph	628 nm	

Das Einführen anspruchsvoller Reste am Imid-Stickstoffatom des PDIs steigert die Löslichkeit dramatisch. In den 90er Jahren zeigten LANGHALS und Mitarbeiter, dass *sec*-Alkylreste (sog. Schwalbenschwanzreste) und *ortho*-substituierte Anilinderivate besonders effektiv π - π -Wechselwirkungen unterbinden, da sie orthogonal zur Molekülebene stehen.^[15-16, 58-60] So besitzt *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-peryendiimid **PDI 1** eine Löslichkeit von über 100 g/L in Chloroform und 7.8 g/L in Hexan (Abbildung 5).^[16]

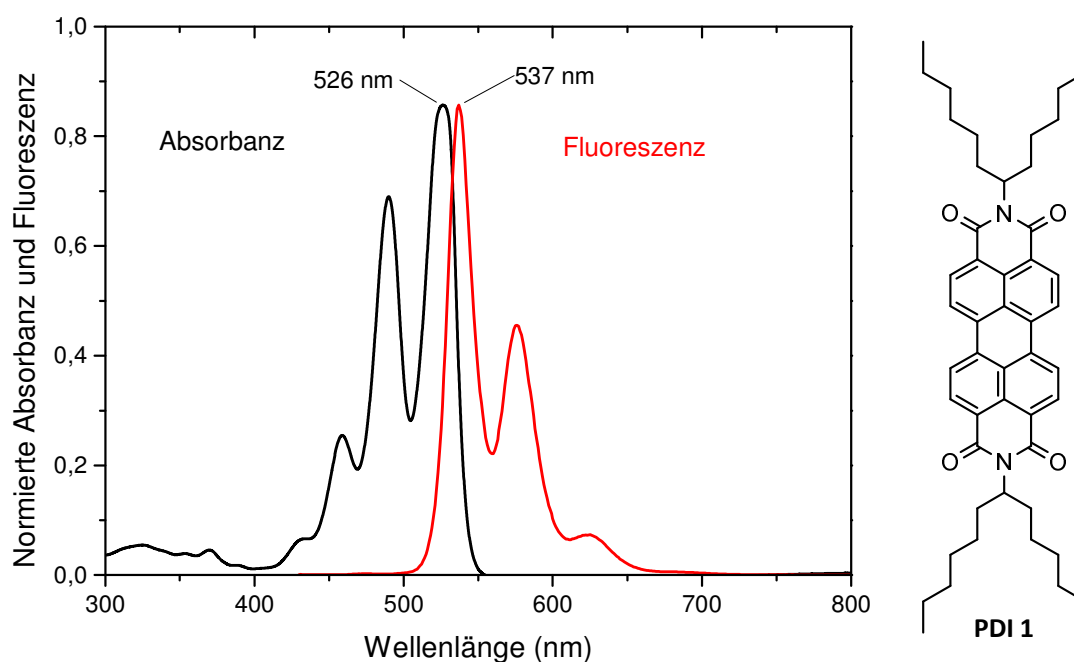


Abbildung 5: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **PDI 1** in Chloroform.

Während das Absorptionsverhalten und die Farbe von PDIs im Festkörper wesentlich von den Imid-Substituenten und der Packung im Kristall beeinflusst werden, haben sie auf die optischen Eigenschaften in Lösung praktisch keinen Einfluss. Der geringe Einfluss der Imid-Substituenten auf das Absorptionsverhalten resultiert aus Knotenpunkten im HOMO und LUMO am Stickstoffatom, die zu einer elektronischen Entkopplung der Imid-Substituenten vom aromatischen System führen (Abbildung 6).^[14] Elektronenreiche Imid-Substituenten wie Methoxyphenyl, Aminophenyl oder Nitrophenyl können jedoch die Fluoreszenzquantenausbeute stark beeinträchtigen und die Fluoreszenz in Folge eines photoinduzierten Elektronentransfers (PET) quenchen.^[61-66] Der PET-Prozess wird im Allgemeinen zur Entwicklung von Fluoreszenz-Sensoren für verschiedene Analyte verwendet.^[67-69]

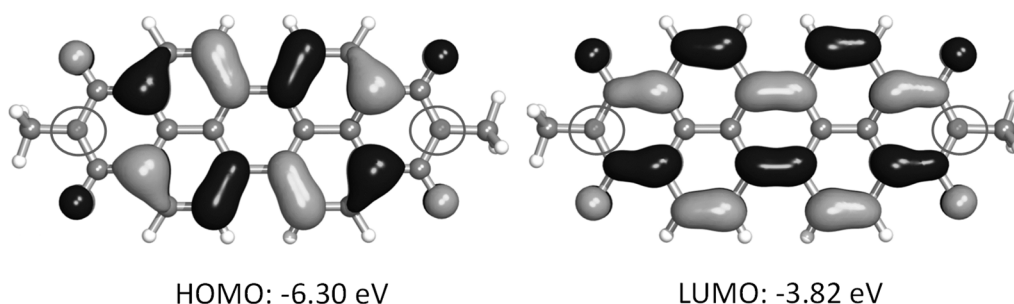


Abbildung 6: Quantenmechanisch berechnetes HOMO (links) und LUMO (rechts) von *N,N'*-Dimethyl-PDI, die Knotenpunkte bzw. sehr kleine Orbitalkoeffizienten am Imid-Stickstoffatom zeigen.^[14]

Die Absorption von PDIs in Lösung zeichnet sich durch einen $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang aus und zeigt eine starke charakteristische vibronische Feinstruktur.^[27, 70] Zusätzlich besitzen viele PDIs Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 100%, ein Fluoreszenzspektrum, das sich spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum verhält und kleine STOKES-Verschiebungen, die auf eine geringe strukturelle Änderung in Folge der Anregung hindeuten.^[71]

Den Grenzbereich zwischen Monomer in hochverdünnten Lösung und der Packung im Festkörper stellen Aggregate dar, die PDIs auf Grund des ausgedehnten π -Systems in konzentrierten Lösung bilden. Der Übergang von Monomer zum Aggregat ist für PDIs mit Änderungen der optischen Eigenschaften verbunden. In der Exzitonen-Theorie wird im Allgemeinen zwischen J-Aggregaten (J für JELLEY, benannt nach einem der Entdecker)^[72] und H-Aggregaten (**h**ypsochrom) unterschieden. KASHA zeigte, dass dimere Aggregate, die „*side-by-side*“ angeordnet sind, ein energieärmeres Absorptionsmaximum sowie verringerte Emissionsraten im Vergleich zu Monomeren besitzen (Abbildung 7). H-Aggregate sind in der Regel nicht fluoreszent.^[73] Eine „*head-to-tail*“-Anordnung (J-Aggregat) der PDIs führt hingegen zu einer Rotverschiebung und erhöhten Emissionsraten.^[74]

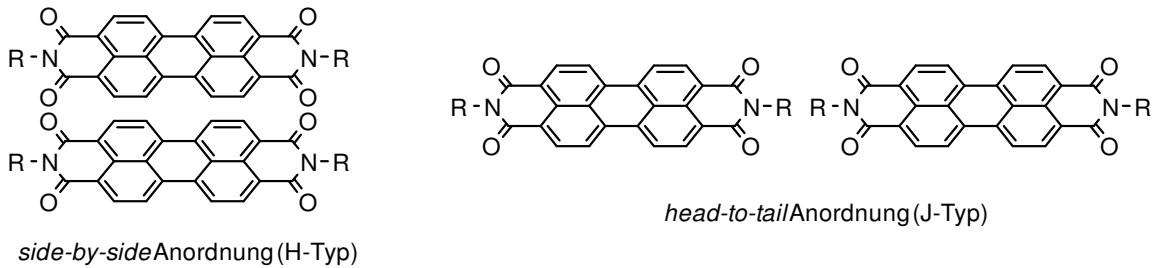


Abbildung 7: side-by-side-Anordnung und head-to-tail-Anordnung von PDIs.

Die Grundlage dieses Effekts ist eine intermolekulare Wechselwirkung der Molekülorbitale untereinander, die zu einer Aufspaltung (DAVYDOV-Aufspaltung) des S_1 -Zustandes in zwei Exzitonen-Zustände führt, die sich energetisch und in der Summe der Dipolübergangsmomente $\Sigma\mu$ unterscheiden (jeweils $\Sigma\mu \neq 0$ und $\Sigma\mu = 0$). Die optische Anregung ist dann erlaubt, wenn gilt, dass die Summe der Dipolübergangsmomente bei der Anregung sich ändert, also $\Sigma\mu \neq 0$. Die geometrische Anordnung der Dipolübergangsmomente μ im Dimer wird durch den Neigungswinkel θ beschrieben (Abbildung 8). Abhängig von θ erfolgt die erlaubte Anregung in den niedrigliegenden Zustand (bei J-Aggregaten) oder in den höherliegenden der beiden Zustände (bei H-Aggregaten), weil bei Dimeren nur einer von beiden Zuständen die Bedingung $\Sigma\mu \neq 0$ erfüllt. Die Mehrzahl von Rylenefarbstoffen bildet H-Aggregate, weswegen sie im Feststoff nur eine schwache Fluoreszenz zeigen. Jedoch reagieren PDIs auf Grund des geringen Molekülabstandes empfindlich auf Änderungen der intermolekularen Orientierung. Sie kann durch unterschiedliche Substituenten manipuliert werden, um gezielt J-Aggregate zu erzeugen.^[75-77]

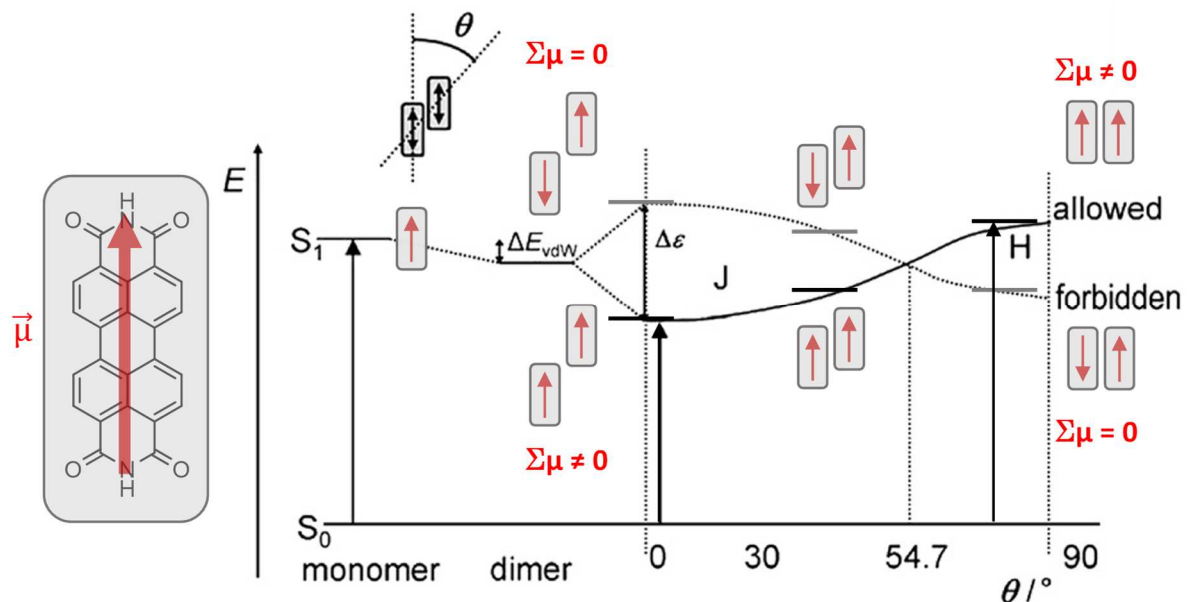


Abbildung 8: a) Energiediagramm aggregierter Dimere mit dem Neigungswinkel θ zueinander geneigten Übergangsdipolmomente μ . Allgemein gilt, dass die optische Anregung erlaubt ist, wenn $\Sigma\mu \neq 0$, d. h. die Summe der Übergangsdipolmomente μ nicht null ist. Bei Dimeren ergeben sich aus den zwei möglichen Anordnungen jeweils ein erlaubter und ein verbotener Übergang aus dem elektronischen Grundzustand. Für J-Aggregate ($\theta < 54.7$) ist dieser Übergang energieärmer (Rotverschiebung der Absorption) als für H-Aggregate (Blauverschiebung der Absorption). Entnommen aus ^[75, 78].

1.1.5 Perylene in Fluoreszenzanwendungen

Wie bereits beschreiben ist eine der herausragenden Eigenschaften von Perylenen die sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{PL} von bis zu 100% und eine vernachlässigbare Bildung von Triplett-Zuständen durch Intersystem Crossing (ISC). An den Anwendungsbeispielen in lumineszierenden Solarkonzentratoren (engl. *luminescent solar concentrator*, LSC) und in organischen Leuchtdioden (engl. *organic light emitting diode*, *OLEDs*) soll der Nutzen dieser Eigenschaft beschreiben werden.

In lumineszierenden Solarkonzentratoren wird ein fluoreszierender Farbstoff gleichmäßig in eine transparente Polymermatrix mit hohem Brechungsindex eingetragen. Bei Lichteinstrahlung wird Licht von eingetragenen Farbstoff absorbiert und bei längeren Wellenlängen isotrop emittiert. Ein Teil dieses Lichts wird durch Totalreflexion an den horizontalen Kanten in der Polymermatrix gefangen und in Richtung der vertikalen Kanten konzentriert (Abbildung 9a).^[79] Durch diese Funktionsweise sind LSCs in der Lage, auch bei schwachem Umgebungslicht eine hohe Lichtintensität auf einer geringen Fläche zu konzentrieren. Sie können an Solarzellen angeschlossen werden und so auch bei diffusem Umgebungslicht zu hohe Effizienzen verhelfen.

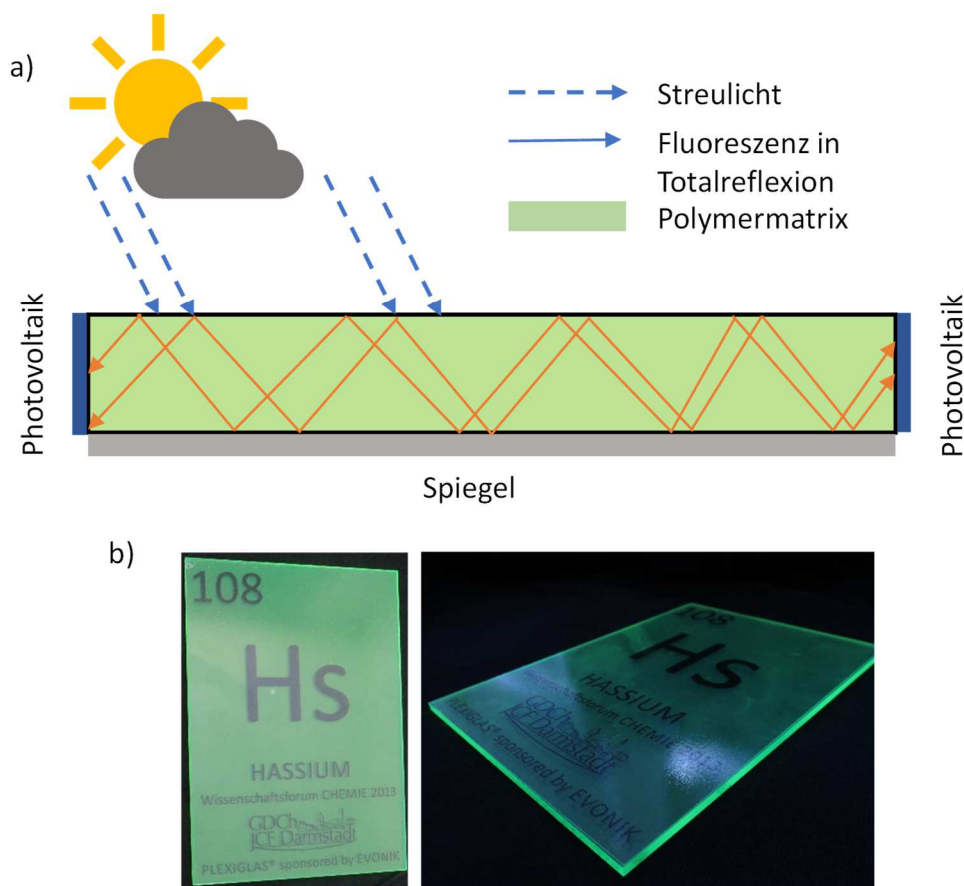


Abbildung 9: a) Schematischer Aufbau eines lumineszierenden Solarkonzentrators. Streulicht wird vom Fluoreszenzfarbstoff re-emittiert und in die Kanten der Polymermatrix reflektiert. b) Beispiel eines Polymethylmethacrylat-LSCs, dessen Kanten auch bei schwachem Umgebungslicht deutlich leuchten. Quelle: Eigene Darstellung.

In OLEDs haben elektrolumineszierende Emitttermaterialien mehrere Paradigmenwechsel durchlaufen. Die ersten OLEDs basierten auf reinen Fluoreszenzemittern, die eine lange Betriebszeit und hohe Farbreinheit erreichen. Auf Grund des organischen Aufbaus sind sie günstig in der Produktion. Noch heute werden Fluoreszenzemitter standardmäßig für die Erzeugung von blau emittierenden OLEDs verwendet.^[80] Jedoch können rein organische Emitter in der Regel nur die elektronisch generierten Singulett-Exzitonen für die Lichterzeugung nutzen. Die dreimal häufiger erzeugten Triplett-Exzitonen relaxieren in der Regel strahlungslos. Unter Nutzung der Triplett-Triplett-Auslöschung (TTA) bei Fluoreszenzemittern mit maßgeschneiderten Singulett- und Triplett-Energien kann bei OLEDs theoretisch eine externe Quantenausbeute von maximal 62.5% erreicht werden. Die zweite Generation von Emitttern bestand aus phosphoreszierenden Schwermetallatom-Komplexen. Diese erreichen hohe externe Quantenausbeuten, enthalten jedoch teure Metalle wie Iridium oder Platin. Sie ermöglichen durch eine hohe Spin-Bahn-Kopplung einen Übergang der Singulett-Exzitonen in einen Triplett-Zustand (ISC), dadurch ein Triplett-*Harvesting*, das heißt die Nutzung aller gebildeten Exzitonen und theoretische Quantenausbeuten von bis zu 100%.^[80]

Die nächste Weiterentwicklung rein organischer OLEDs wurde über die so genannten TADF-Emitter (engl. *thermally activated delayed fluorescence*) durch ADACHI *et al.* eingeleitet.^[81-84] Das Funktionsprinzip dieser Fluoreszenz-Emitter beruht auf einer geringen Energielücke in der Größenordnung der thermischen Energie (kT) zwischen dem emittierendem Singulett-Zustand (S_1^D) und dem Triplett-Zustand (T_1^D) der TADF-Emitter, so dass bei Raumtemperatur durch inverses Intersystem Crossing (ISC) die Population des Singulett-Zustandes (S_1^D) und damit *singlet harvesting* stattfindet (Abbildung 10).^[85] Die neueste Generation von OLEDs kombiniert die Vorteile von TADF-Materialien und Fluoreszenzfarbstoffen.^[85-86] Der von ADACHI *et al.* als Hyperfluoreszenz oder TADF-unterstützte Fluoreszenz (engl. *TADF assisted fluorescence*, TAF) vorgestellte Prozess nutzt TADF-Materialien als Dotierungsmittel zur Generierung von Singulett-Exzitonen, ohne dass aus diesen Lichtauskopplung stattfindet.

Das angeregte S_1^D -Niveau des Dotierungsmittels und das S_1^E -Niveau des Fluoreszenzemitters sind aufeinander abgestimmt, so dass die Energieübertragung freiwillig erfolgt. Die Konzentration der Fluoreszenzemitter wird dabei mit 1% niedrig gehalten, um die Exzitonen statistisch hauptsächlich auf dem TADF-Dotierungsmittel zu generieren. Reine Kohlenwasserstoffe sind im Vergleich zu polaren TADF-Materialien chemisch stabiler, da an C-N- und C-O-Bindungen in TADF-Materialien im angeregten Zustand eine Zersetzung stattfinden kann. Durch die räumliche Zweiteilung der Elektrolumineszenz zunächst in Exzitonen-Bildung und nach FRET in Emission kann eine Zersetzung der TADF-Materialien umgangen und die Betriebsdauer der OLEDs deutlich erhöht werden.^[82]

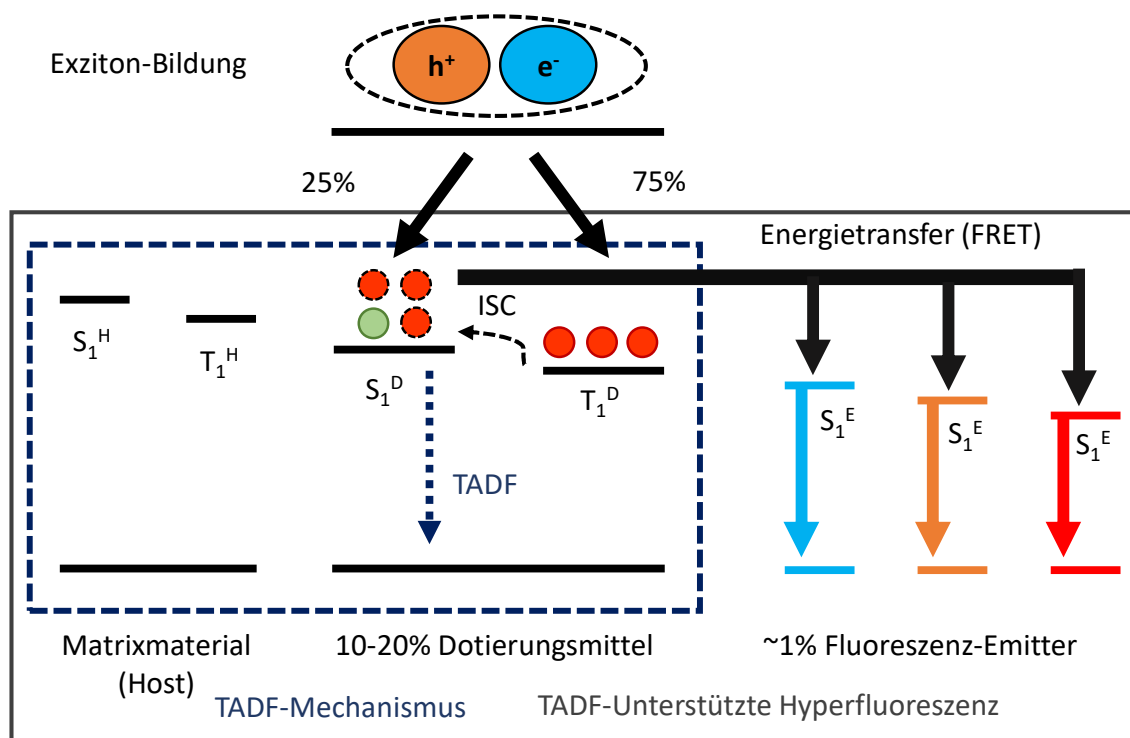
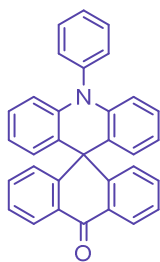


Abbildung 10: Energietransfer-Mechanismus in einer emittierenden Schicht (EML) in reinen TADF-OLEDs und in TADF-unterstützten Hyperfluoreszenz-OLEDs mit Energietransfer vom angeregten TADF-Material auf Fluoreszenz-Emitter. Mit S_1 und T_1 werden die jeweiligen Singulett- und Triplett-Niveaus des Matrixmaterials (H), des TADF-Dotierungsmittels (D) und des Fluoreszenzemitters (E) angegeben. Abbildung angelehnt an [85].

Abbildung 11 zeigt drei Beispiele von TADF-Dotierungsmitteln und die darauf energetisch abgestimmten Fluoreszenzfarbstoffe mit den externen Quantenausbeuten (EQE) der vermessenen OLEDs. Perylene sind ideale Emitter-Kandidaten, da sie eine hohe photophysikalische Stabilität und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten vereinen und durch chemische Funktionalisierung ein Tuning der Singulett-Energien (S_1^E) ermöglichen.

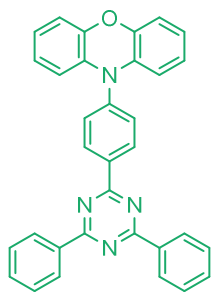
Exzitonen-Bildung auf TADF-Dotierungsmittel



$S_1^D = 2.55 \text{ eV}$

EQE = 13.4%

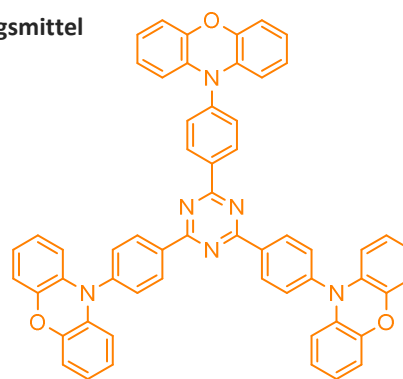
$S_1^E = 2.69 \text{ eV}$



$S_1^D = 2.30 \text{ eV}$

EQE = 18.0%

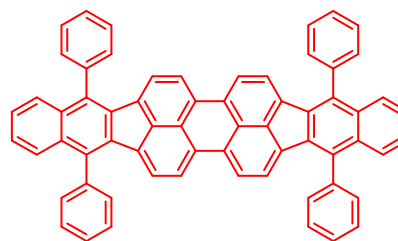
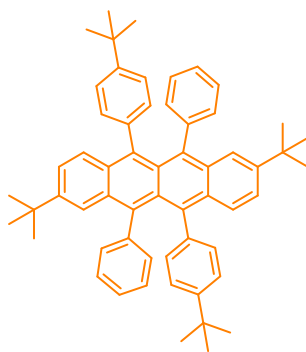
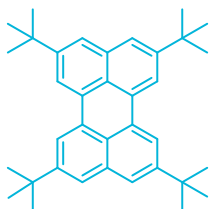
$S_1^E = 2.18 \text{ eV}$



$S_1^D = 2.27 \text{ eV}$

EQE = 17.5%

$S_1^E = 2.03 \text{ eV}$



Emission aus Fluoreszenz-Emitter

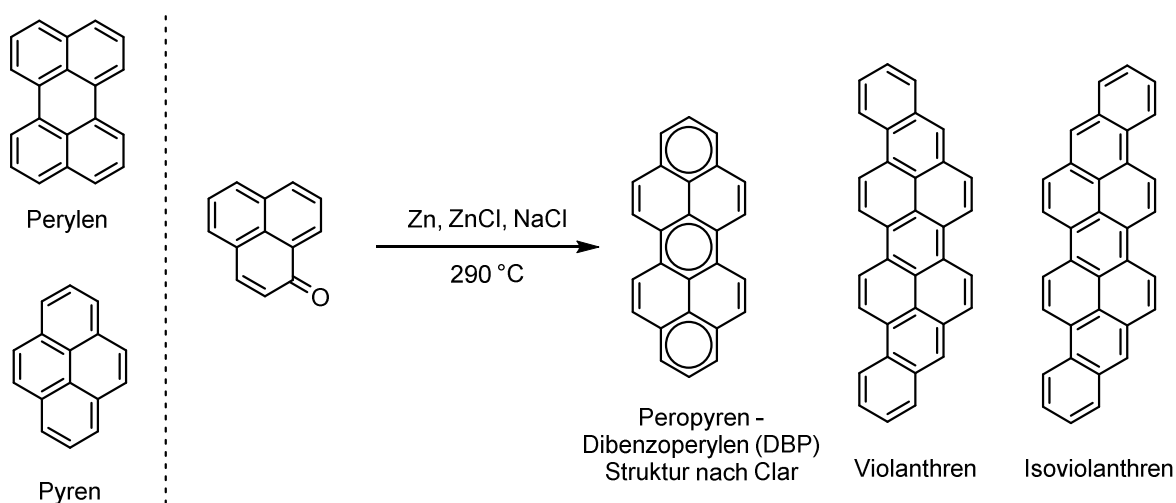
Abbildung 11: Aufeinander energetisch abgestimmte TADF-Dotierungsmittel und Fluoreszenzemitter bei OLEDs mit TADF-unterstützter Fluoreszenz.^[85]

1.2 Dibenzoperylene – Peropyrene

In den 40er, 50er und 60er Jahren legte CLAR durch seine umfangreichen und systematischen Untersuchungen großer polyaromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH) den Grundstein für die von ihm entdeckte Verbindungsklasse der Dibenzoperylene. Die nach ihm benannte erste Synthese von Dibenzoperylen (DBP) aus dem Jahr 1943 lieferte die Referenz für die Farbstoffe Violanthren und Isoviolanthren.^[87] Statt der IUPAC-Nomenklatur „Dibenzo[*cd,lm*]perylene“ ist bis heute in der Literatur die von CLAR geprägten Trivialbezeichnung „Peropyren“ gebräuchlich. Zitat:

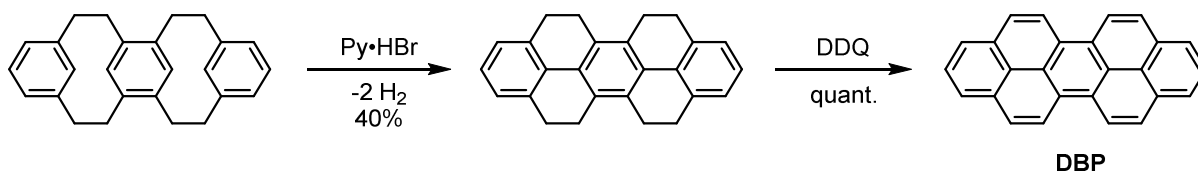
„Wegen seiner Zusammensetzung aus den Systemen des Perylens und Pyrens sei er als Peropyren bezeichnet.“^[87]

Die CLAR-Synthese von DBP erfolgt durch reduktive Kupplung von 1-Phenalenon in einer Zn/ZnCl/NaCl-Schmelze bei etwa 300 °C (Schema 6). Die CLAR-Reaktion und daraus weiterentwickelte Methoden wurden für die Synthese einer Vielzahl großer PAHs ausgehend von polycyclischen aromatischen Ketonen eingesetzt.^[88-89] Der unterschiedliche aromatische Charakter der Ringe in dieser der 26-Kohlenstoffatome-26- π -Elektronen-Verbindung ist Thema wissenschaftlicher Arbeiten.^[88]



Schema 6: Synthese und Valenzschreibweise von Dibenzoperylen nach CLAR^[87] und Strukturen von Perylen, Pyren, Violanthren und Isoviolanthren.

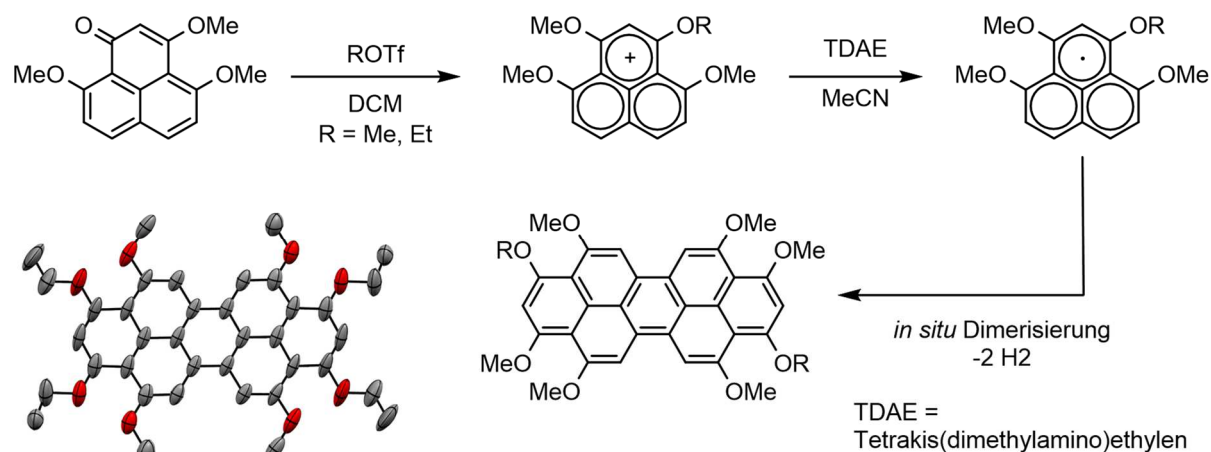
Eine weitere Synthese des unsubstituierten Pyrens, Peropyrens und Teropyrens beschrieben MISUMI *et al.* ausgehend von Metacyclophanen durch dehydrogenative C-C-Bindungsknüpfung und Oxidation mit DDQ (Schema 7).^[90]



Schema 7: Synthese von Dibenzoperylen (DBP) durch dehydrogenierende C-C-Bindungsknüpfung und Oxidation mit DDQ.^[90]

Frühe wissenschaftliche Arbeiten untersuchten die photophysikalischen Eigenschaften von DBP und ihre Anwendungen als photoleitendes Material.^[91] Auf Grund des starren aromatischen Gerüsts ändert sich die Molekülgeometrie von DBP im angeregten S_1 - gegenüber dem S_0 -Grundzustand kaum, so dass Absorptions- und Emissionsspektren sich spiegelbildlich verhalten. Trotz eines größeren aromatischen Systems sind das Absorptionsmaximum von 442 nm und das Emissionsmaximum von 450 nm im Vergleich zu Perylen nur um 5 nm bathochrom verschoben.^[92-93] Zusätzlich besitzt DBP Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 95% in verschiedenen Lösungsmitteln.^[93]

Viele Jahre wurden Dibenzoperylene ähnlich wie auch andere polyaromatische Farbstoffmoleküle wenig beachtet, bis die Suche nach Materialien für die organische Elektronik sie wieder in den Fokus der aktuellen Forschung rückte. So stellten HADDON *et al.* bei der Untersuchung von Phenalenradikalen als organische Halbleiter fest, dass diese unter Rearomatisierung zu Dibenzoperylenen dimerisieren (Schema 8).^[94] Abgesehen von der Molekülstruktur wurden die Eigenschaften dieses DBPs nicht weiter beschrieben. Es stellt eines der wenigen Beispiele für substituierte DBPs dar und die Dimerisierung von Phenalenenradikalen wurde als ein möglicher Zugang zu funktionalisierten DBPs untersucht.^[94-95]



Schema 8: Molekülstruktur und Synthese eines alkoxy-substituierten Dibenzopyrens durch Dimerisierung eines Phenalenradikals mit Besetzungsgraden der Ethoxyfunktionen von jeweils 50%.^[94]

Neben den bereits beschriebenen Eigenschaften aromatischer Moleküle sorgte die Mehrfachbildung von Exzitonen durch eine Ein-Photonenanregung in den letzten Jahren für erhöhte Aufmerksamkeit. Dieser Prozess wird als *singlet fission* (SF) bezeichnet.^[96] Dabei teilt ein organisches Chromophor im angeregten Singulett-Zustand seine Anregungsenergie mit einem benachbartem Chromophor im Grundzustand und beide werden dadurch in zwei Triplett-Zustände überführt (Abbildung 12). Das Interesse an SF wurde durch eine potentielle Verdopplung der gebildeten Exzitonen und ihre Nutzung in organischen Solarzellen angefach.^[96-97] Die Voraussetzung dafür ist eine Singulett-Energie $E(S_1)$, die mindestens doppelt so hoch ist wie die Triplett-Energie $E(T_1)$ des Chromophors: $2E(T_1) < E(S_1)$ – eine Bedingung, die von den meisten organischen Molekülen nicht erfüllt wird.^[96] Tetracen^[98] und Pentacen^[99] gehören zu den bekanntesten Chromophoren, deren SF-

Quantenausbeuten an das theoretische Maximum von 200% heranreichen. Die Bildung eines angeregten Singulett-Zustandes aus zwei Triplett-Zuständen ist der inverse Prozess und wird als Triplett-Triplett-Auslöschung (engl. *triplet-triplet annihilation*, TTA) bezeichnet.^[100-101]

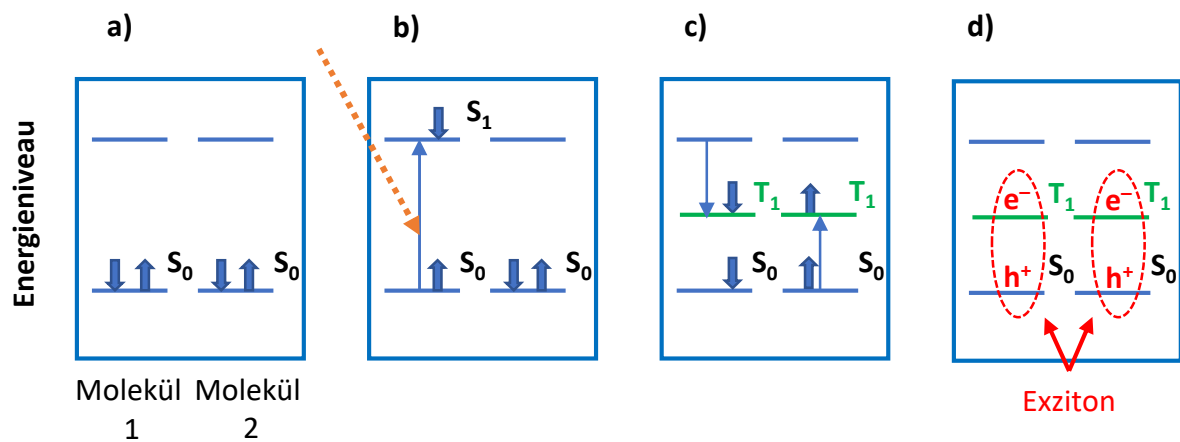
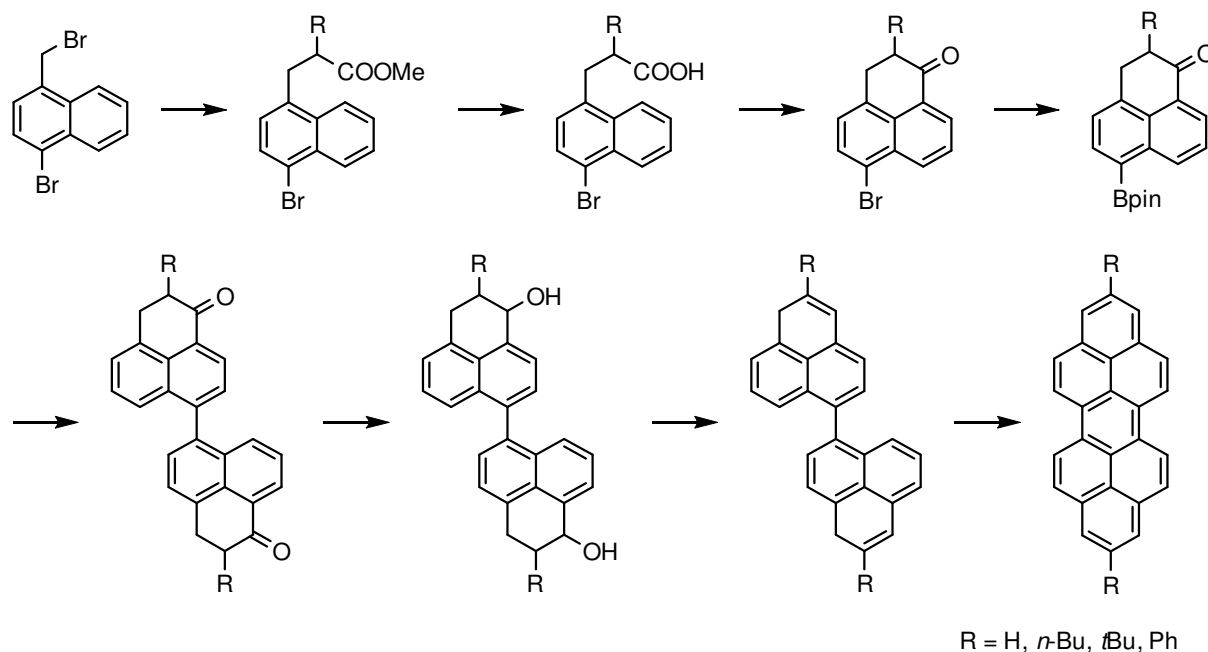


Abbildung 12: Schematische Darstellung von *singlet fission*: a) Ausgangszustand mit zwei benachbarten Molekülen im Grundzustand. b) Anregung des ersten Moleküls in den angeregten S_1 -Zustand. c) Relaxation des ersten Moleküls in den angeregten T_1 -Zustand und Energietransfer auf das zweite Molekül, das dadurch ebenfalls in den T_1 -Zustand angeregt wird. d) Bildung von zwei Triplett-Exzitonen auf beiden Molekülen. Abbildung aufbauend auf ^[96].

Durch die Arbeit von WENZEL *et al.* wurden DBPs als potentielle Kandidaten für *singlet fission* basierte Solarzellen entdeckt.^[92] DBP besitzt ein geeignetes Verhältnis von Singulett- zu Triplettenergie (mit $E(T_1) \approx 1.4$ eV und $E(S_1) = 2.79$ eV). Bei der Untersuchung von DBP als SF-Material wurde jedoch festgestellt, dass trotz passender Energien im molekularen Zustand, das heißt in verdünnten Lösungen, im Festkörper die Kristallpackung von DBP zur energetischen Absenkung der Singulett-Zustände führt, so dass die Bedingung $2E(T_1) < E(S_1)$ als Voraussetzung für SF nicht mehr erfüllt wird.^[93] Von anderen Packungsstrukturen, die durch chemische Substitution am DBP erreicht werden könnten, wird erwartet, dass sie durch *Crystal-Engineering* zu besseren SF-Materialien führen. Deshalb wird eine Methode zur Optimierung der Packung im Kristall durch gezieltes Einführen funktioneller Gruppen benötigt.

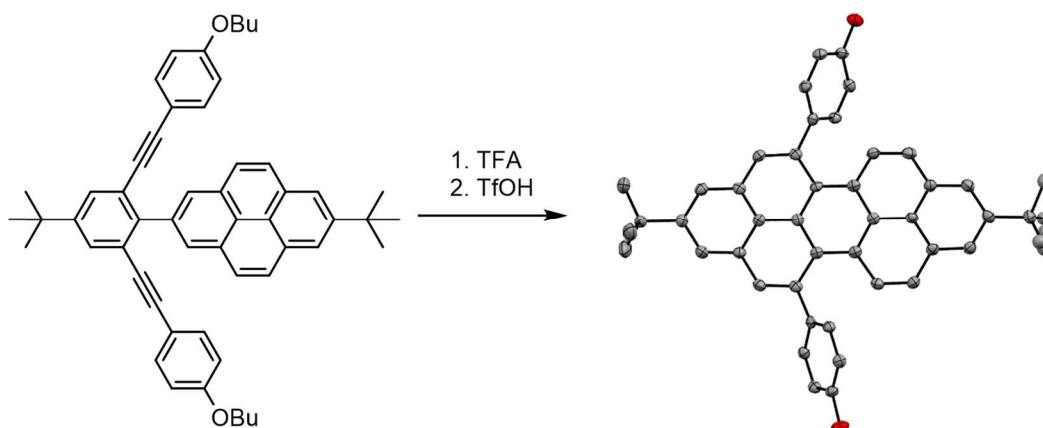
KAMADA *et al.* synthetisierten 2017 in einer achtstufigen Synthese drei neue 2,9-substituierte-DBPs (Schema 9), deren Packungsmotive sich von Dibenzoperylen unterscheiden.^[102] Jedoch zeigten diese DBPs ebenfalls eine Stabilisierung der Singulett-Energie im kristallinen Zustand. Allein 2,9-Diphenyl-DBP, das im Kristall keine direkten π - π -Wechselwirkungen aufweist, zeigt bei hohen Anregungsdichten eine Bildung von Triplett-Exzitonen, die aus höheren S_n -Zuständen gespeist werden.^[102] Die von KAMADA vorgestellten DBPs zeigen in Lösung darüber hinaus eine auch Triplett-Triplett-Auslöschung (engl. *triplet-triplet annihilation upconversion* TTA-UC), auch als Photonen-Hochkonversion bezeichnet, die durch ein optimales Verhältnis von $E(T_1)$ und $E(S_1)$ begünstigt wird. Dabei werden zwei Moleküle im T_1 -Zustand in je ein Molekül im S_1 - und im S_0 -Zustand umgewandelt und energiearmes

Licht in energiereicheres umgewandelt. Die Anregung in Triplett-Zustände erfolgt dabei mittels eines Triplett-Sensitizers. Auf Grund dieser ersten, vielversprechenden Ansätze bleibt der Bedarf nach chemisch modifizierten, substituierten DBPs und einer einfachen Synthese weiterhin bestehen, um DBPs als *singlet fission* Material nutzbar zu machen.



Schema 9: Mehrstufige Synthese von 2,9-substituierten DBPs.^[102]

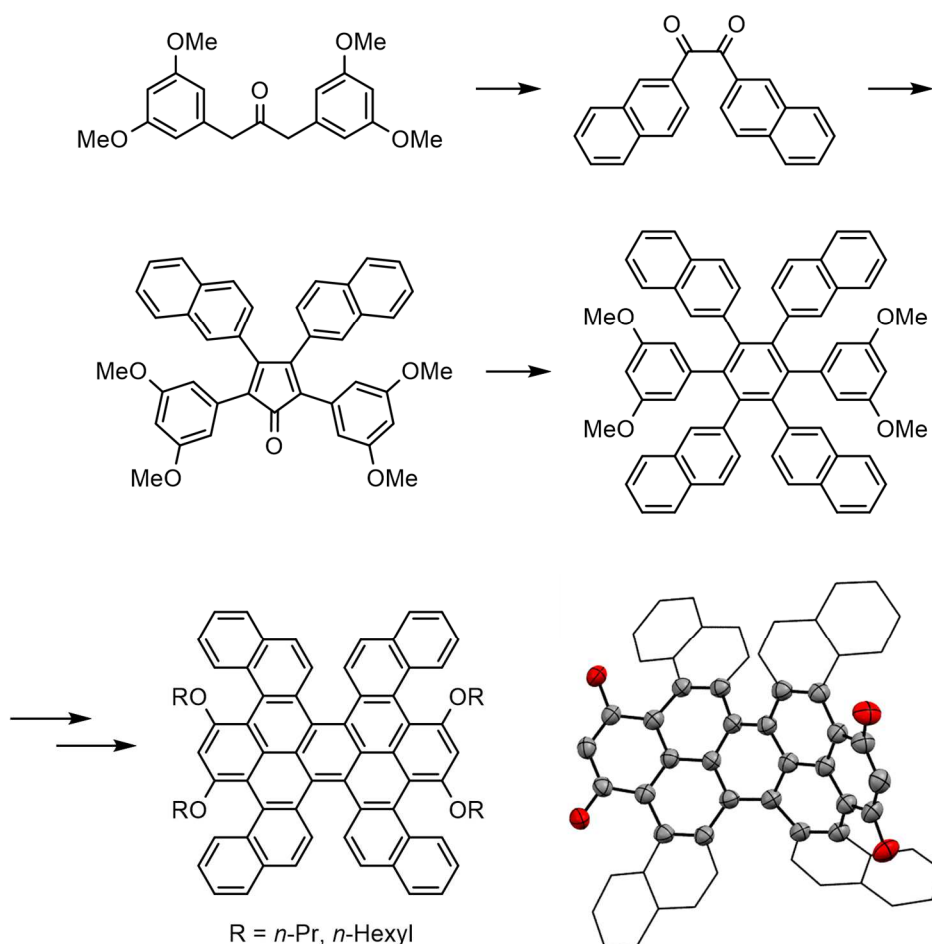
CHALIFOUX *et al.* stellten 2016 und 2017 eine vereinfachte Synthese von 5,13-Diphenyl- und 5,6,12,13-Tetraphenyl-DBPs durch Benzanellierung von Alkinen vor (Schema 10).^[103-104] Diese Syntheseroute wurde auch bei der Darstellung von Pyrenen und Terpyrenen eingesetzt. Durch die sterische Wechselwirkung der Phenylsubstituenten weisen die DBPs ähnlich zu *bay*-substituierten PDIs eine Verdrillung des aromatischen Systems von 18° (5,13-Diphenyl-DBP) und 29° (5,6,12,13-Tetraphenyl-DBP) auf.



Schema 10: Synthese und Molekülstruktur von 5,13-Diphenyl-2,9-*tert*-Butyl-DBP.^[103] Die Butylgruppen und Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber ausgeblendet.^[104]

Die Einführung von Phenylsubstituenten führt zu einer bathochromen Verschiebung der Emissionsmaxima von 444 nm (2,9-*tert*-Dibenzoperylen) zu 486 nm (5,13-Substitution) und 531 nm (5,6,12,13-Substitution). Die Absorptionsmaxima sind ähnlich rotverschoben und die Fluoreszenzquantenausbeuten sinken mit steigendem Substitutionsgrad auf 62% bzw. 22%.^[104]

Ein noch stärker verzerrtes DBP mit über 50% Verdrillungswinkel erhielten MIAO *et al.* durch Benzanellierung eines Tetranaphthyldiphenylbenzols (Schema 11).^[105]



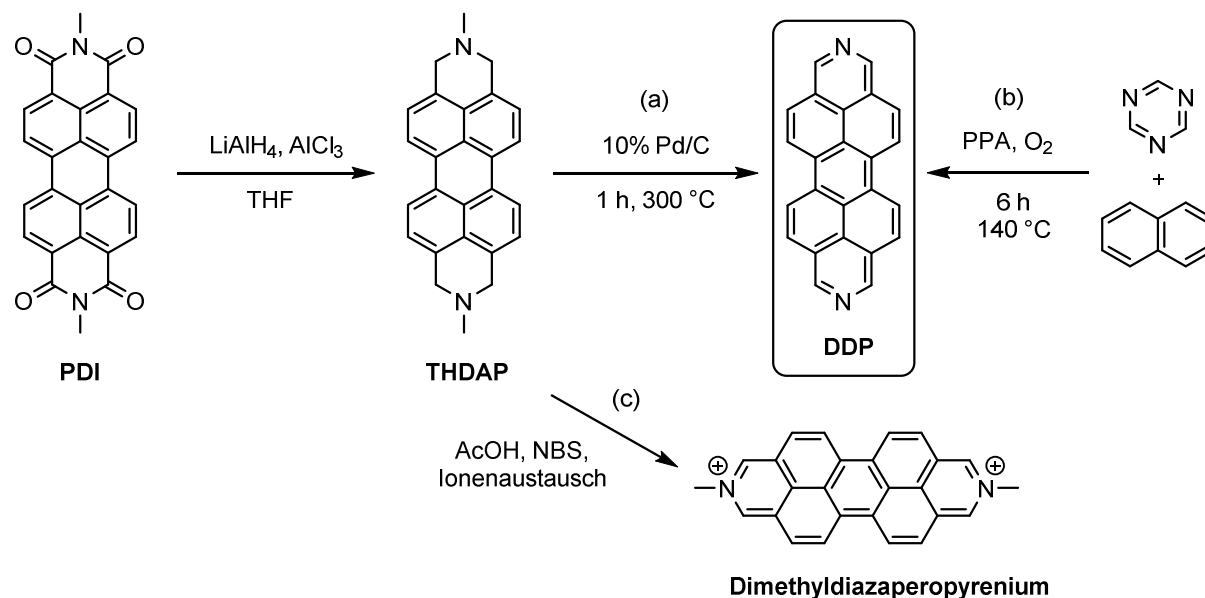
Schema 11: Synthese substituierter DBPs mit verzerrtem aromatischem System und Molekülstruktur des DBPs (R = *n*-Pr). Die Propylketten und die Wasserstoffatome sind für eine bessere Übersichtlichkeit ausgeblendet.^[105]

Die vorgestellte Methode erlaubt die Variation der Substituenten in 1-, 3-, 8- und 10-Position durch Einführung von Alkyloxygruppen. Die Ausbeuten von 8% (R = *n*-Pr) bzw. 13% (R = *n*-Hexyl) im letzten Schritt der oxidativen C-C-Bindungsknüpfung zur Bildung des Perylengerüsts blieben gering, da Produktgemische erhalten werden. Diese dargestellten DBPs besitzen LUMO-Energien von etwa – 3.1 eV, was sie zu Kandidaten für p-Halbleitermaterialien macht. Die untersuchten DBPs zeigten jedoch vermutlich auf Grund geringer π - π -Wechselwirkungen eine nur geringe Ladungsmobilität. Demnach wären DBPs mit planaren aromatischen Systemen und niedrigen LUMO-Energien vielversprechende Zielverbindungen für p-Halbleiter.

1.3 2,9-Diazadibenzoperylene

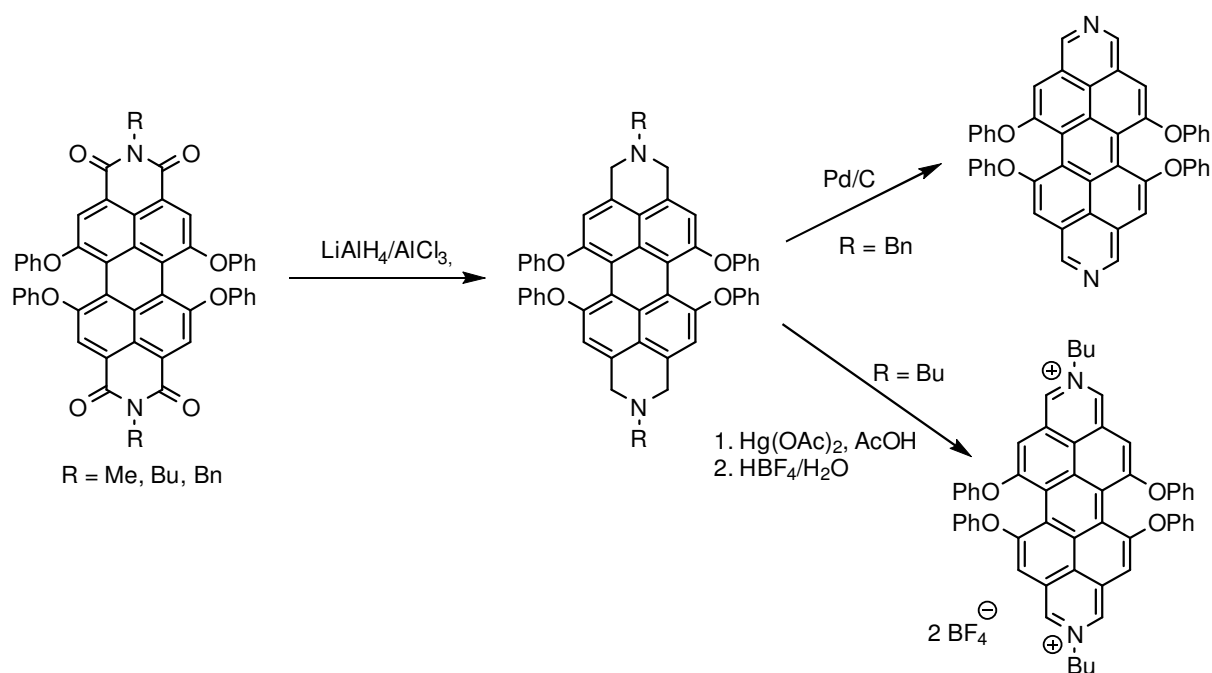
Eine Synthese von 2,9-Diazadibenzoperylen (DDP) gelang STANG *et al.* 1995 durch Hydrierung von *N,N'*-Dimethyl-Perylendiimid zum entsprechenden Tetrahydro-2,9-diazadibenzoperylen (THDAP) und anschließende Aromatisierung und Dealkylierung unter harschen Reaktionsbedingungen (Schema 12).^[106]

Ein wesentlicher Nachteil dieser Methode sind die geringen Ausbeuten von DDP, das auf Grund seiner geringen Löslichkeit mittels SOXHLETT-Extraktion mit Pyridin erhalten wurde. Eine einfache, einstufige Synthese von DDP wurde 2009 von AKSENOV *et al.* berichtet: DDP wurde ausgehend von Naphthalin und Triazin in Polyphosphorsäure an Luft erhalten.^[107] THADP diente bereits 1989 LEHN *et al.* als Edukt in der Synthese des Diazaperopyrenium-Dikations.^[108]



Schema 12: Syntheserouten zu 2,9-Diazadibenzoperylenen (DDP) durch (a) Hydrierung von *N,N'*-Dimethyl-PDI und Dealkylierung,^[106] (b) Umsetzung von Naphthalin mit Triazin in Polyphosphorsäure^[107] und (c) Diazadibenzoperopyrenium-Kation durch Aromatisierung mit NBS und anschließendem Ionenaustausch.^[108]

Eine Funktionalisierung von DDPs am aromatischen Gerüst zwecks Beeinflussung der optischen und elektronischen Eigenschaften ist bisher nicht berichtet worden. Allerdings konnten ausgehend von *bay*-substituierten PDIs bereits kernsubstituierte DDPs erhalten werden, wie WÜRTHNER *et al.* zeigen konnten.^[109-110] Auf der durch STANG *et al.* beschriebenen Syntheseroute wurde so das 5,6,12,13-Tetraphenoxy-2,9-diazadibenzoperylen erhalten (Schema 13).



Schema 13: Synthese zweier kernsubstituierter 2,9-Diazadibenzoperylene.^[109-110]

Dabei wurde festgestellt, dass die Aromatisierungsreaktion zu einer Zersetzung des THDAP führt und nur *N*-Benzylsubstituenten selektiv entfernt werden konnten. Durch Oxidation mit Quecksilber(II)acetat wurde erstmals ein *bay*-substituiertes DDP erhalten. Die vorgestellten Tetraphenoxy-DDPs sind Farbstoffe mit einem Absorptionsmaximum von 497 nm, einem Emissionsmaximum von 514 nm und einer Fluoreszenzquantenausbeute von 75% in DCM. Abbildung 13 zeigt die Molekülstruktur des Peropyrenium-Dikations mit einer Verdrehung der Naphthalineinheiten um 25°, die durch Abstoßung der Phenoxysubstituenten hervorgerufen wird.^[109-110]

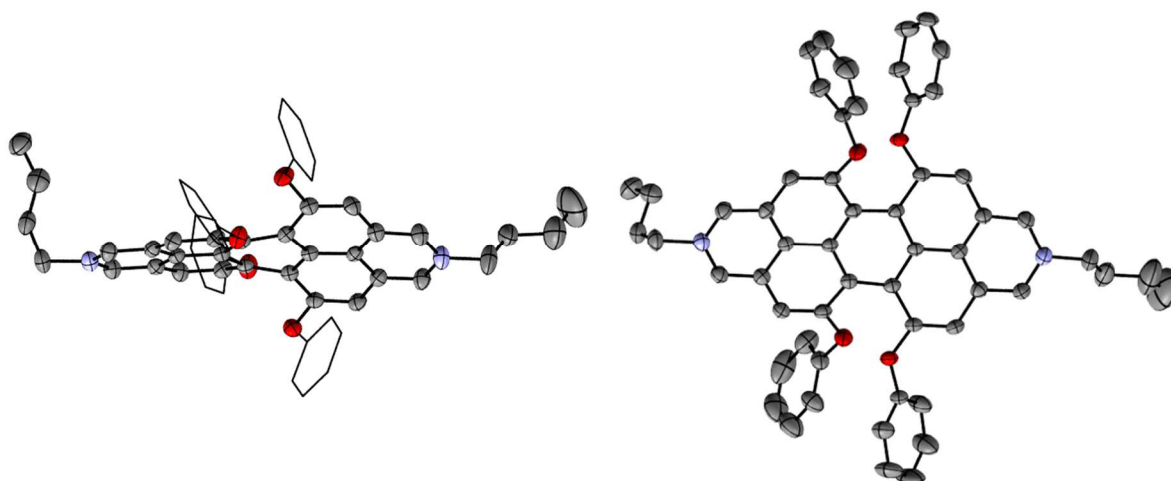


Abbildung 13: Einkristallstruktur von 5,6,12,13-Tetraphenoxy-dibutyl-diazadibenzoperylene in Frontal- und Seitenansicht. Tetrafluorborat-Anionen und Wasserstoffatome sind für eine bessere Übersichtlichkeit ausgeblendet.^[109-110]

Die Untersuchung von neutralen DDPs fokuzierte sich bisher auf ihren Einsatz als verbrückende, bidentate Liganden für makromolekulare Komplexe (Abbildung 14)^[106, 111] und nach Dendrimerisierung als Bausteine für supramolekulare Systeme.^[112-114]

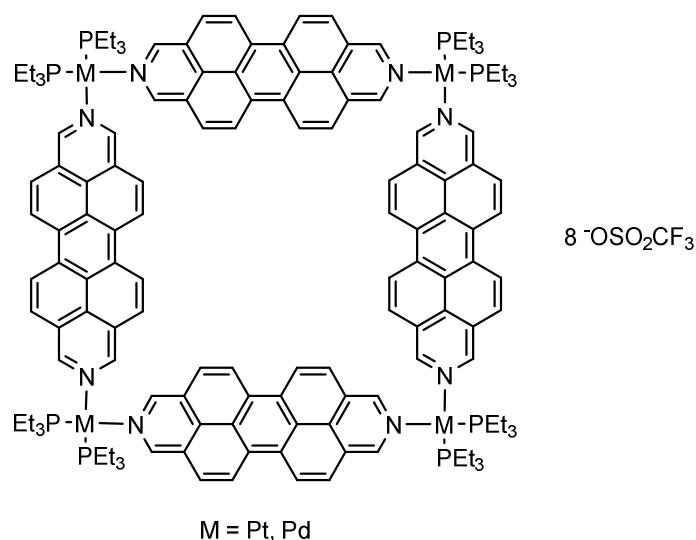
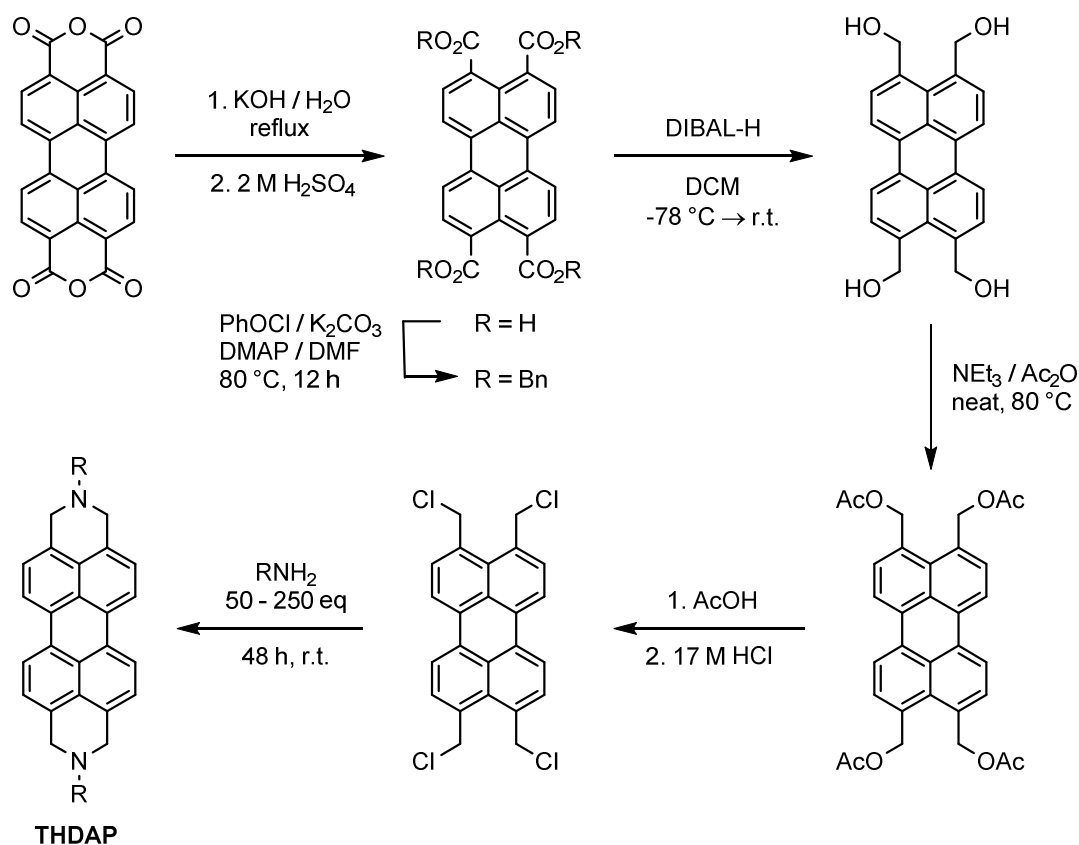


Abbildung 14: Makrozyklischer DDP-Komplex.^[106]

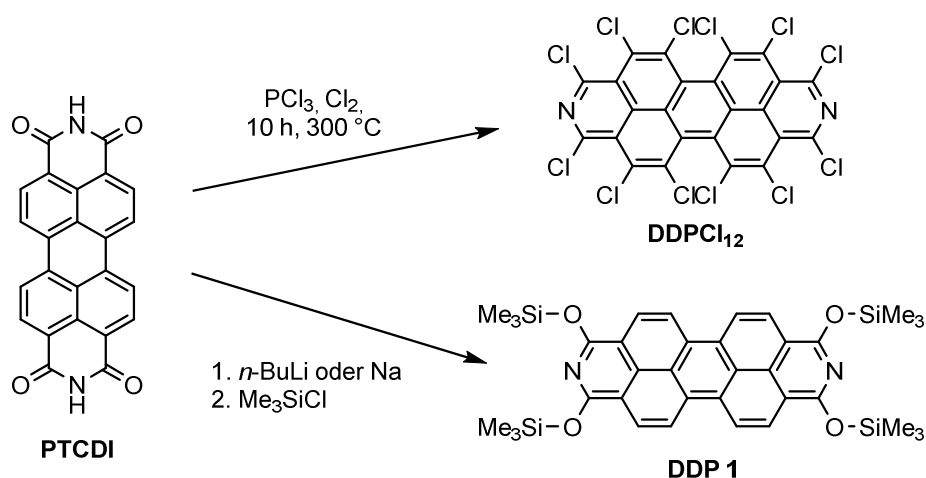
Intensiver erforscht sind DDPs in Form ihrer *N*-alkylierten oder- arylierten Diazaperopyrenium-Kationen. Diese wurde als Interkalationsverbindung in *Host-Guest*-Systemen,^[115-118] zur *Exfoliation* von Graphen durch π - π -Wechselwirkungen,^[119] als wasserlösliche Bausteine mit hohen Fluoreszenzquantenausbeuten,^[120] und als DNA-Interkalationsverbindung zur selektiven DNA-Spaltung erforscht.^[108, 121]

Als alternative Synthesemethode zur Gewinnung von Diazaperopyrenium-Kationen durch Hydrierung von PDIs^[108, 122] beschreiben TAKAHASHI *et al.* eine fünfstufige Synthese des Präkursors THDAP (Schema 14).^[117, 123] Ausgehend von PTCDA wird durch Veresterung der Anhydridfunktionen und anschließende Reduktion durch DIBAL-H das Perylen-Tetraol erhalten. Dessen *O*-Acetylierung gefolgt von Protolyse mit Salzsäure und Aminolyse liefert THDAP. Vorteilhaft an dieser Methode sind hohe Ausbeuten und eine einfache Reinigung auf Grund der guten Löslichkeit der Zwischenprodukte. Eine verkürzte Synthese von THDAP stellen SCHERF *et al.* durch die direkte Bromierung des Tetrahydroxymethylperylens mit Phosphortribromid vor.^[124] Darüber hinaus können Diazaperopyrenium-Salze durch Umsetzung von THDAP mit DDQ erhalten werden.^[115]



Schema 14: Synthese von 1,3,8,10-Tetrahydro-2,9-diazadibenzoperylen **THDAP** nach TAKAHASHI^[123] **THDAP** dient als Vorstufe für die Darstellung von Diazaperopyrenium.

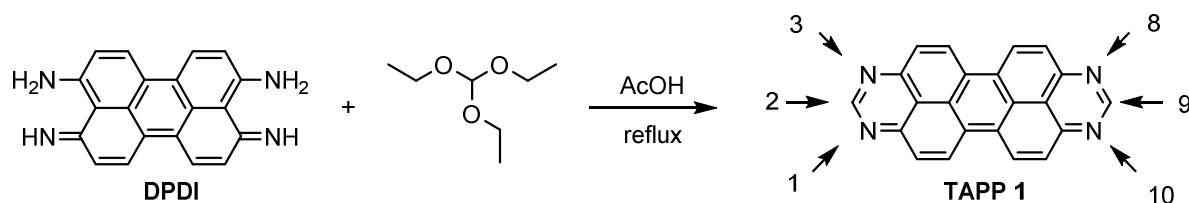
Zwei weitere funktionalisierte DDPs sind in Patenten beschrieben. Sie werden durch Umsetzung von PTCDI mit PCl₃ und Chlorgas oder durch Reduktion der Carbonylfunktionen erhalten (Schema 15).^[125-126] Die optischen und elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind nicht eingehend untersucht und ihre weitere chemische Funktionalisierung ist nicht beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit werden, aufbauend auf den ersten Arbeiten von SACHDEV, die weitere Funktionalisierung von DDP-SilyletherN (**DDP 1**) und die Eigenschaften neuer DDPs untersucht.



Schema 15: Synthese von **DDPCl₁₂** und **DDP 1** aus PTCDI.

1.4 1,3,8,10-Tetraazadibenzoperylene

2007 berichteten GADE *et al.* aufbauend auf ihren Arbeiten zu 4,9-Diamino-3,10-perylen-quinondiimin (**DPDI**), erstmals die Synthese von 1,3,8,10-Tetraazaperopyrenen (TAPP)^[127]. Ausgehend von DPDI wurde durch Umsetzung mit Orthoameisensäuretriethylester **TAPP 1** erhalten und durch Sublimation gereinigt (Schema 16). Weiterhin wurde auf diesem Weg durch Einsatz von Carbonsäurechloriden und -anhydriden 2,9-substituierte TAPPs erhalten.^[127-128]



Schema 16: Synthese von 1,3,8,10-Tetraazaperopyren **TAPP 1**.^[127]

Unsubstituierte TAPPs sind elektronenarme Verbindungen und besitzen zwei Reduktionspotentiale bei etwa -2.1 V und -1.7 V. In Toluol beträgt das Absorptionsmaximum unabhängig von den Substituenten in 2- und 9-Position etwa 435 nm und das Emissionsmaximum 445 nm bei einer Fluoreszenzquantenausbeute von 1% bis 2%. In Folge von Protonierung steigt durch Unterdrückung des PET die Fluoreszenzquantenausbeute auf bis zu 53%. Der geringe Einfluss der 2- und 9-Substituenten auf das Absorptionsmaximum resultiert aus Knotenpunkten im HOMO und LUMO an den 2,9-Kohlenstoffatomen bei **TAPP 1** (Abbildung 15), wie sie auch für PDIs am Imid-Stickstoffatom beobachtet werden. Es wurde jedoch gezeigt, dass perfluorierte Alkylsubstituenten trotz Knotenpunkt in 2- und 9-Position zu einer deutlichen Absenkung der Grenzorbitalenergien führen.^[129]

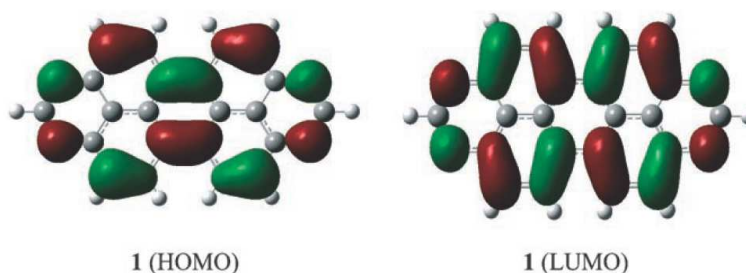
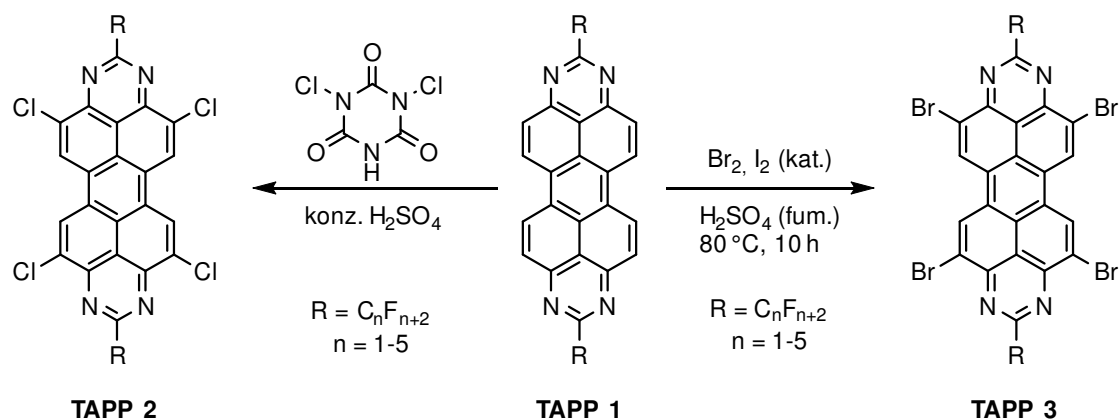


Abbildung 15: KOHN-SHAM-Molekülorbitale des HOMOs und LUMOs von **TAPP 1**.^[127]

Durch selektive Chlorierung und Bromierung in *ortho*-Position (4, 7, 11, 14) konnte die geringe Löslichkeit unsubstituierter TAPPs gesteigert und das Perylengerüst für weitergehende Funktionalisierungen und für Untersuchungen als n-Typ-Halbleiter erschlossen werden (Schema 17).^[129-131] Tetrachloro-**TAPP 2** besitzen im Vergleich zu **TAPP 1** eine um 30 nm bathochrom verschobene Absorption und Emission bei 470 nm bzw. 480 nm und Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 81%. Die Chlorierung führt zu einer Anhebung der Reduktionspotentiale um etwa 0.3 V und damit einer Absenkung der LUMO-Energien von -3.7 eV zu -4.1 eV. Vierfach bromiertes **TAPP 3** besitzt identische

LUMO-Energien und hohe Elektronenmobilitäten, so dass es als n-Halbleiter in Dünnschicht-Transistoren untersucht wurde.^[131]



Schema 17: Synthese *ortho*-chlorierter und *ortho*-bromierter Tetraazaperopyrene.^[129-130]

TAPP 3 wurde durch Kreuzkupplungsreaktionen, nukleophile Substitutionsreaktionen, Lithiierung und anschließende Umsetzung mit Elektrophilen weiter funktionalisiert und TAPPs mit einem breiten Spektrum optischer und elektronischer Eigenschaften erhalten.^[130, 132-136] Schema 18 gibt eine Übersicht über die synthetisierten *ortho*-funktionalisierten TAPPs.

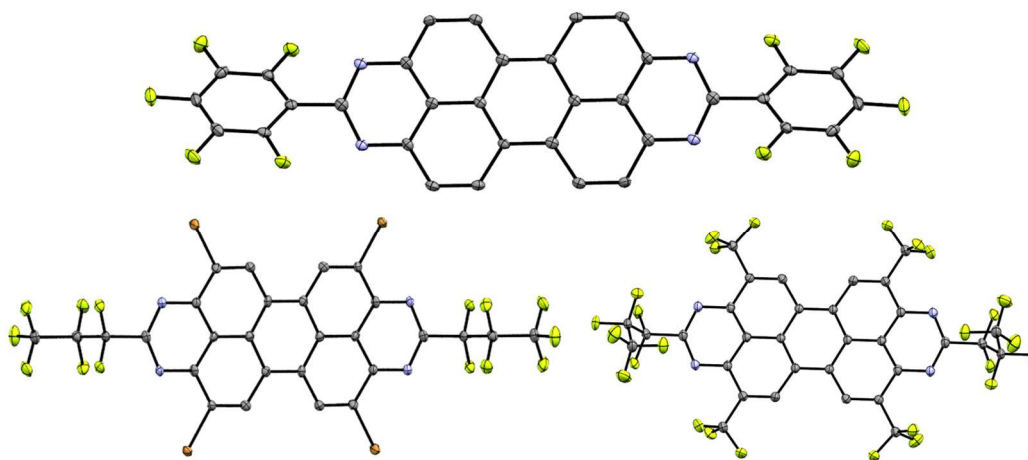


Abbildung 16: Molekülstruktur von 2,9-Perfluorphenyl-TAPP und *ortho*-Bromo- und *ortho*-Trifluormethyl-TAPP.^[134, 137]

Durch Einführung elektronenarmer Phenylsubstituenten, Alkynylsubstituenten und elektronenreicher Aminosubstituenten mittels Kreuzkupplungsreaktionen in *ortho*-Position wird ein Spektrum von TAPPs erhalten, deren optische Absorption über einen Bereich von 475 nm (gelb) bis 668 nm (blau) und Emission von 490 nm bis 666 nm reicht. Einzelne TAPPs erreichen dabei Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 96%.^[130]

Elektronenreichen Thiophen-Substituenten führen zu Donor-Akzeptor-Systemen mit räumlicher Trennung von HOMO und LUMO. Diese *ortho*-Thiophen-TAPPs zeichnen sich durch niedrige HOMO-LUMO-Abstände und moderate Ladungstransportmobilitäten aus. TAPPs sind relativ elektronenarme Verbindungen mit LUMO-Energien zwischen -3.0 eV und -4.0 eV, die durch Einführung von CF_3 -Gruppen in *ortho*-Position auf -4.3 eV gesenkt werden können. Die mittels DFT-Rechnungen bestimmten HOMO-Energien werden mit etwa -6.0 eV bis -6.5 eV angegeben. Auf wasserlösliche ammoniumsubstituierte TAPPs^[136] und 1,3,6,8-Tetraazapyrene, die als kleinste Vertreter der Rylene Farbstoffe funktionalisiert wurden, soll an dieser Stelle nicht tiefer eingegangen werden.^[137]

2 Motivation und Zielsetzung

Wie in der Einleitung gezeigt wird, sind Perylenfarbstoffe außergewöhnlich vielseitige Funktionsmoleküle. Die Fluoreszenzeigenschaften, die chemische und photochemische Stabilität sowie die vielfältigen Funktionalisierungen zur gezielten Einstellung der optischen und elektronischen Eigenschaften haben zu einer großen Anzahl beschriebener und in Anwendungen untersuchter Perylenfarbstoffe geführt. Die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten und die Fluoreszenzauslöschung bei Perylenen sind seit langer Zeit Forschungsgegenstand photophysikalischer Untersuchungen. Dennoch ist der Prozess des Fluoreszenz-Quenchings durch photoinduzierten Elektronentransfer (PET) nicht vollständig aufgeklärt. Weiterhin sind trotz einer Vielzahl an Funktionalisierungen nur wenige Arbeiten zur Modifikation der Carbonylfunktionen an PDI-basierten Farbstoffe bekannt. In dieser Arbeit sollen neue synthetische Zugänge durch Reduktion und Funktionalisierung der Carbonylfunktionen zu (Diaza-)Dibenzoperylenen entwickelt werden. Ein wesentlicher Fokus soll dabei auf eine breite Variabilität der Funktionalisierung und der damit erreichbaren physikalischen Eigenschaften liegen.

Folgende Aspekte sind im Hinblick auf die photophysikalischen Eigenschaften und die synthetische Modifizierbarkeit von PDIs zentrale Fragestellungen dieser Arbeit:

1. Der photoinduzierte Elektronentransfer (PET) in *N,N'*-Perylendihydraziden (PDHs), seine Abhängigkeit vom Donor-Akzeptor-Abstand, seine Dynamik und der Einfluss von Protonierung und Methylierung auf die Fluoreszenzeigenschaften von PDHs.

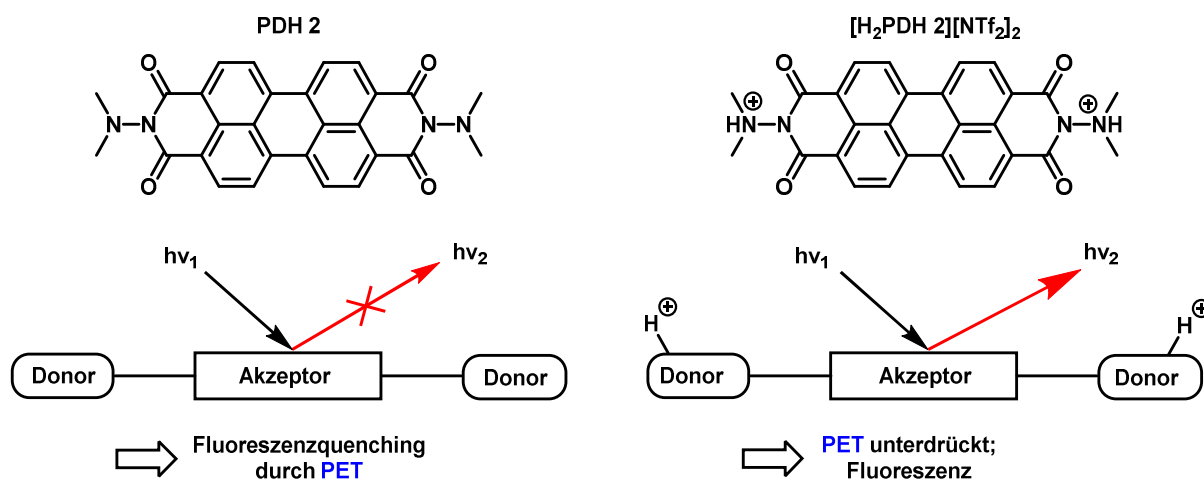


Abbildung 17: Schematische Darstellung des PET am neutralen PDH 2 und Unterdrückung des Effekts am protonierten $[H_2PDH\ 2][NTf_2]_2$.

2. Die chemoselektive Reduktion von Carbonylfunktionen an AB-Typ substituierten Perylenen und die Einführung von Ankerfunktionen.

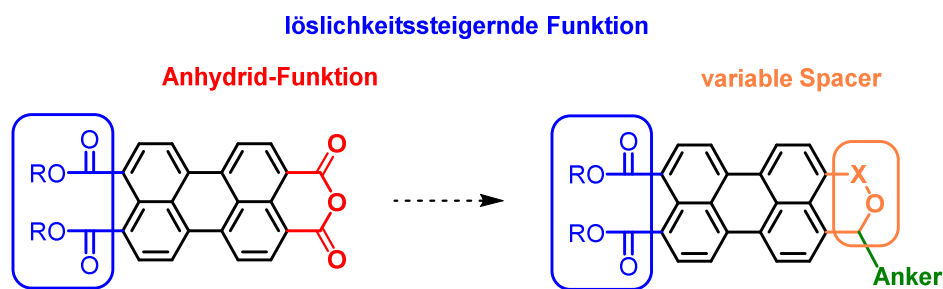


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Reduktion unsymmetrischer AB-Typ Perylene und ihre Funktionalisierung.

3. Die Erforschung des synthetischen Zugangs zu 2,9-Diazadibenzoperylenen und Dibenzoperylenen, ihre Funktionalisierung an den bisher nicht modifizierten *alpha*-Positionen und die Untersuchung ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften.

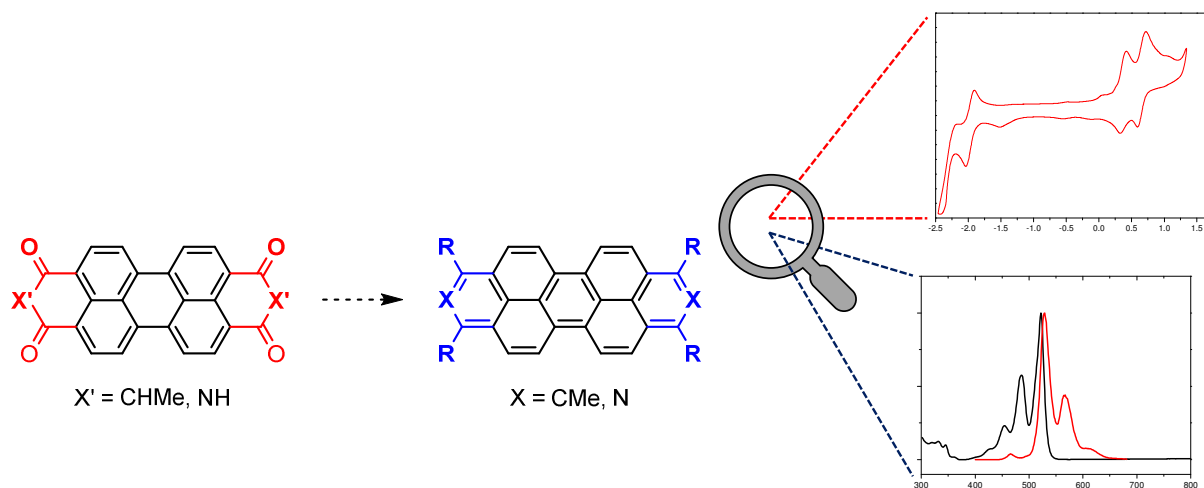


Abbildung 19: Schematische Darstellung von Dibenzoperylenen und 2,9-Diazadibenzoperylenen und ihre elektronische und spektroskopische Charakterisierung.

3 Photoinduzierter Elektronentransfer in

Perylendihydraziden

Perylendiimide haben sich als Modellsysteme für die Untersuchung von Energie- und Ladungstransportprozessen etabliert. Die vielseitigen Einstellungen der optischen Eigenschaften durch chemische Modifikationen gewähren einen Einblick in die Dynamik des angeregten Zustandes und in die Relaxationsprozesse wie Photolumineszenz (PL), *Internal Conversion* (IC) und *Intersystem Crossing* (ISC).^[138-140] Das Wechselspiel der Relaxationskanäle wird dabei unter anderem durch Donor- und Akzeptor-Substituenten am PDI und durch intramolekulare Wechselwirkungen beeinflusst.^[141-145]

Im Allgemeinen haben *bay*- und *ortho*-Substituenten am Perylenkern einen direkten Einfluss auf Triplett-Energien, Triplett-Quantenausbeuten und dadurch auf die Zahl erzeugter Ladungsträger, zum Beispiel durch *singlet fission* (SF). Eine solche mehrfache Bildung von Exzitonen wurde in Filmen aus *ortho*-Phenyl-PDIs beobachtet^[143, 146] und wird für PDI-Dimere vorausgesagt.^[147] Die $S_1 \rightarrow T_1$ ISC-Effizienz für unsubstituierte PDIs ist gering und weniger 1% der angeregten Zustände sind Triplett-Zustände.^[148] Ein effizientes ISC von 53% wurde für schweratomfreie, *bay*-substituierte PDIs in Lösung berichtet.^[145]

Während eine große Anzahl an Publikationen kern- und N-Imid-substituierte PDIs untersuchte, sind N-Amino-Perylendiimide, im Folgenden Perylendihydrazide (PDHs) genannt, wenig erforscht. Frühe Arbeiten beschreiben monomere PDHs als Fluoreszenzsensoren für organische Carbonylverbindungen.^[149-151] Perylen- und Naphthalinimid-Oligomere, die über die kurze N-N-Bindungen verknüpft sind, wurden zur Untersuchung von molekularen Drähten und intramolekularen Energietransfer genutzt.^[140, 152-155] Solche Oligomere führen in p-Typ-Solarzellen zu einer deutlichen Steigerung der Effizienzen durch Bildung von langlebigen ladungstrennten Zuständen (engl. *charge separated states*, CSS).^[40, 156-158]

Trotz einer hohen Elektronenmobilität können planare PDIs bisher nicht mit Fulleren als Elektronentransportmaterialien konkurrieren. Eine starke Aggregation von PDIs im Film führt zu insgesamt reduzierter Ladungstrennung und geringerem Ladungstransport.^[159] An der Imid-Position durch N-N-Bindung verknüpfte PDIs besitzen durch orthogonale Anordnung ihrer π -Systeme eine verringerte Aggregationstendenz und verbesserte Eigenschaften in der OPV.^[159] Deshalb werden sie als vielversprechende Alternativen zu Fulleren untersucht.^[159-162]

Die Untersuchung der in der vorangehenden Masterarbeit^[163] erstmals synthetisierten PDHs (Abbildung 20) wurde in dieser Arbeit fortgesetzt. Ihre Synthese erfolgte aus PTCDA und N,N-Dialkylhydrazinen, die aus den entsprechenden Aminen durch Nitrosylierung und anschließende

Reduktion erhalten wurden. Mit **PDH 1** wurde ein Farbstoff erhalten, der ähnlich gut löslich ist wie das von LANGHALS hergestellte **PDI 1** mit „Schwalbenschwanz“-Imidsubstituenten, das eine Fluoreszenz-quantenausbeute von etwa $\Phi_{\text{PL}} = 100\%$ aufweist.^[16] Es wird gezeigt, dass **PDH 1** im Gegensatz zu **PDI 1** trotz einer strukturellen Verwandtschaft praktisch nicht fluoresziert, da die *N*-Amino-Substituenten zu einem effizienten Fluoreszenz-Quenching führen.

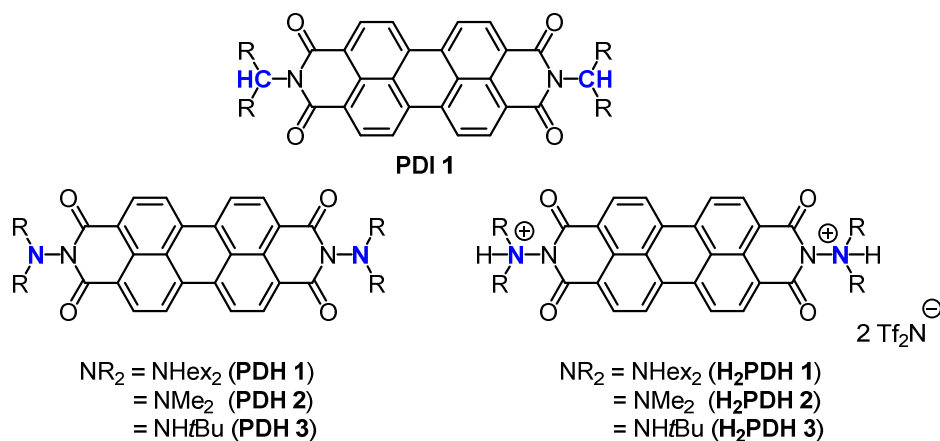


Abbildung 20: Im Rahmen der Masterarbeit hergestellte **PDH 1** - **PDH 3** und ihre protonierten Formen.

Als Ursache des Fluoreszenz-Quenchings wird in Übereinstimmung mit literaturbekannten elektronenreichen PDIs ein photoinduzierter Elektronentransfer (PET) angenommen.^[5, 63, 65]

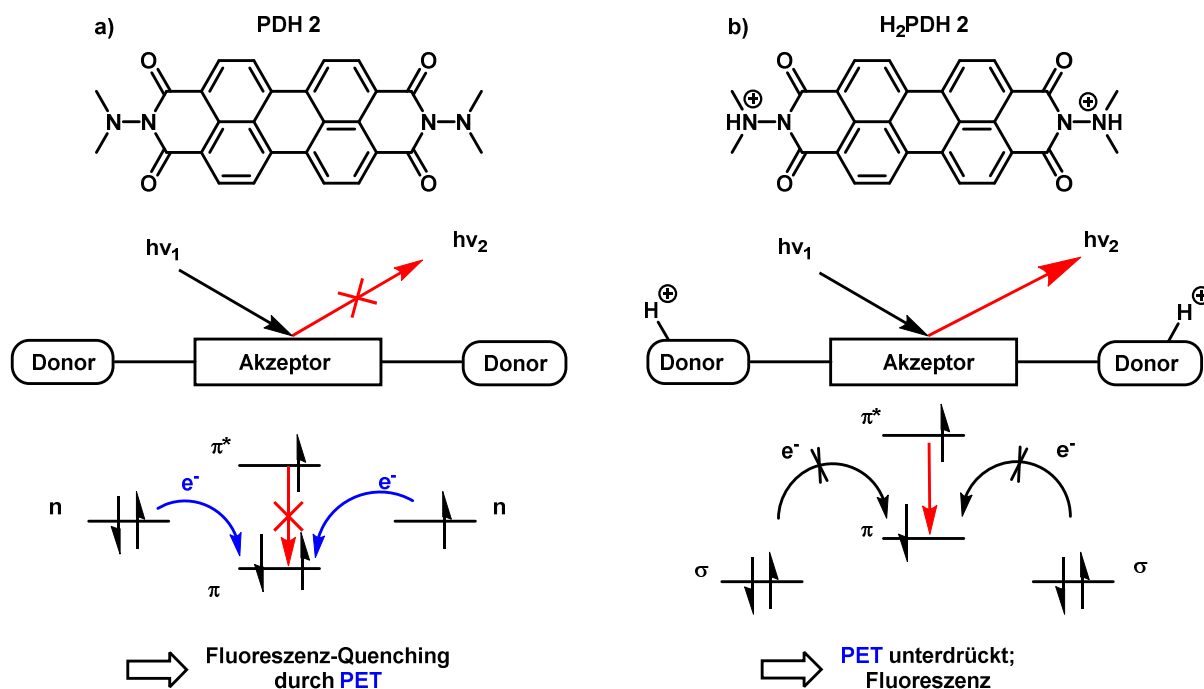


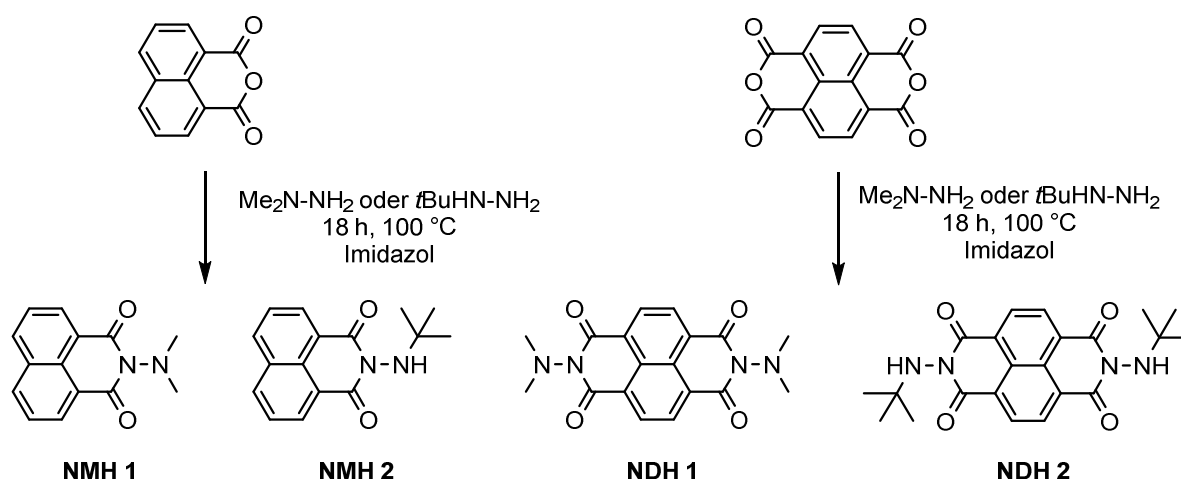
Abbildung 21: a) Schematische Darstellung von PET und Fluoreszenz-Quenching am neutralen angeregtem **PDH 2**. b) Unterdrückung von PET am protonierten angeregtem **H₂PDH 2** infolge der energetischen Absenkung der Donor-Orbitale am Aminosubstituenten.

Durch Protonierung wird das freie Elektronenpaar des Amin-Donors in eine σ -Bindungen überführt. Dadurch wird das HOMO energetisch abgesenkt, so dass PET energetisch ungünstig und eine

Fluoreszenz teilweise beobachtet wird. Schematisch wird der PET in Abbildung 21 anhand von **PDH 2** verdeutlicht. Die Protonierung aller vorgestellten PDHs und PDIs erfolgte mit Bis(trifluormethansulfonsäure)imid (HTFSI), so dass die so gewonnen Salze als **[H₂PDH][NTf₂]₂** und **[H₂PDI][NTf₂]₂** oder kurz **H₂PDH** und **H₂PDI** bezeichnet werden. Von *N*-methylierten PDHs wird eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute als von protonierten PDHs erwartet, da sie in Lösung nicht dissoziieren können. Jedoch blieben Versuche zur Methylierung der terminalen N-Atome der Hydrazideinheiten mit Methyltriflat bisher ohne Erfolg.

3.1 Naphthalinhydrazide als Modelverbindungen

Naphthalinmonohydrazide (NMHs) und **Naphthalindihydrazide** (NDHs) wurden als lösliche Referenzverbindungen für spektroskopische Untersuchungen und für Umsetzungen zur *N*-Aminomethylierung hergestellt (Schema 19). Ihre Synthese erfolgte analog zu PDH durch Umsetzung der Naphthalinanhydride mit Hydrazinen. **NDH 1** ist bereits zuvor in der Literatur beschrieben worden.^[164]



Schema 19: Darstellung von **NMH 1**, **NMH 2**, **NDH 1** und **NDH 2**.

Die protonierten **H₂NMH 1**, **H₂NMH 2**, **H₂NDH 1** und **H₂NDH 2** (NTf₂-Anion wird wie für im Folgenden ausgelassen) wurden durch Umsetzung der neutralen Naphthalinderivate mit *N,N*-Bis(trifluormethan)sulfonimid erhalten (Schema 20). Die Umsetzung mit Methyltriflat führte, wie zuvor bei PDHs, nicht zu methylierten NMHs oder NDHs, sondern zu Nebenreaktionen und Protonierung der Naphthalinhydrazide. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der protonierten NMHs und NDHs sind deckungsgleich mit den Produkten der Methylierungsexperimente (Abbildung 22, exemplarisch für **NDH 2** dargestellt). Es zeigt für das mit Methyltriflat umgesetzte **NDH 2** kein Signal einer Methylfunktion und stattdessen ein Signal eines aciden Protons mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 10.3$ ppm, wie es bereits für **H₂NDH 2** beobachtet wird. Als Protonenquelle wird durch Methyltriflat aktiviertes und zersetztes Lösungsmittel (Acetonitril) vermutet.

sterischen Gründen ungünstig. Jedoch sind *N-tert*-Butylnaphthalinimide^[165] mit einem vergleichbar sterisch anspruchsvollem Imidsubstituenten bekannt. Deshalb wird als Grund für die geringe Reaktivität der Hydrazide gegenüber einer Methylierung die Abschirmung des freien Elektronenpaares des Amin-Stickstoffatoms durch das Carbonyl-Sauerstoffatom vermutet, so dass das freie Elektronenpaar nicht für einen Angriff am Methyltriflat zugänglich ist. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung damit, dass bisher keine am terminalen N-Atom quaternisierten Hydrazide bekannt sind.

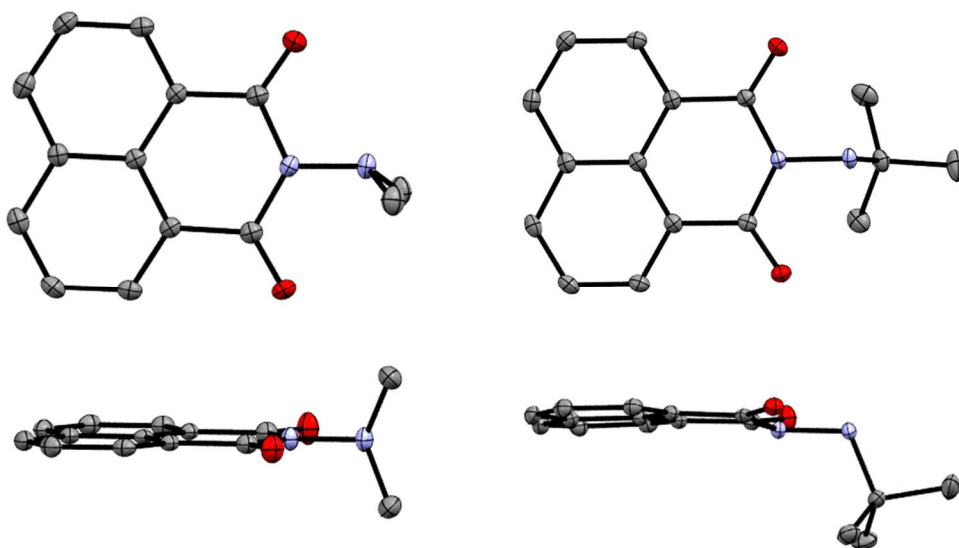


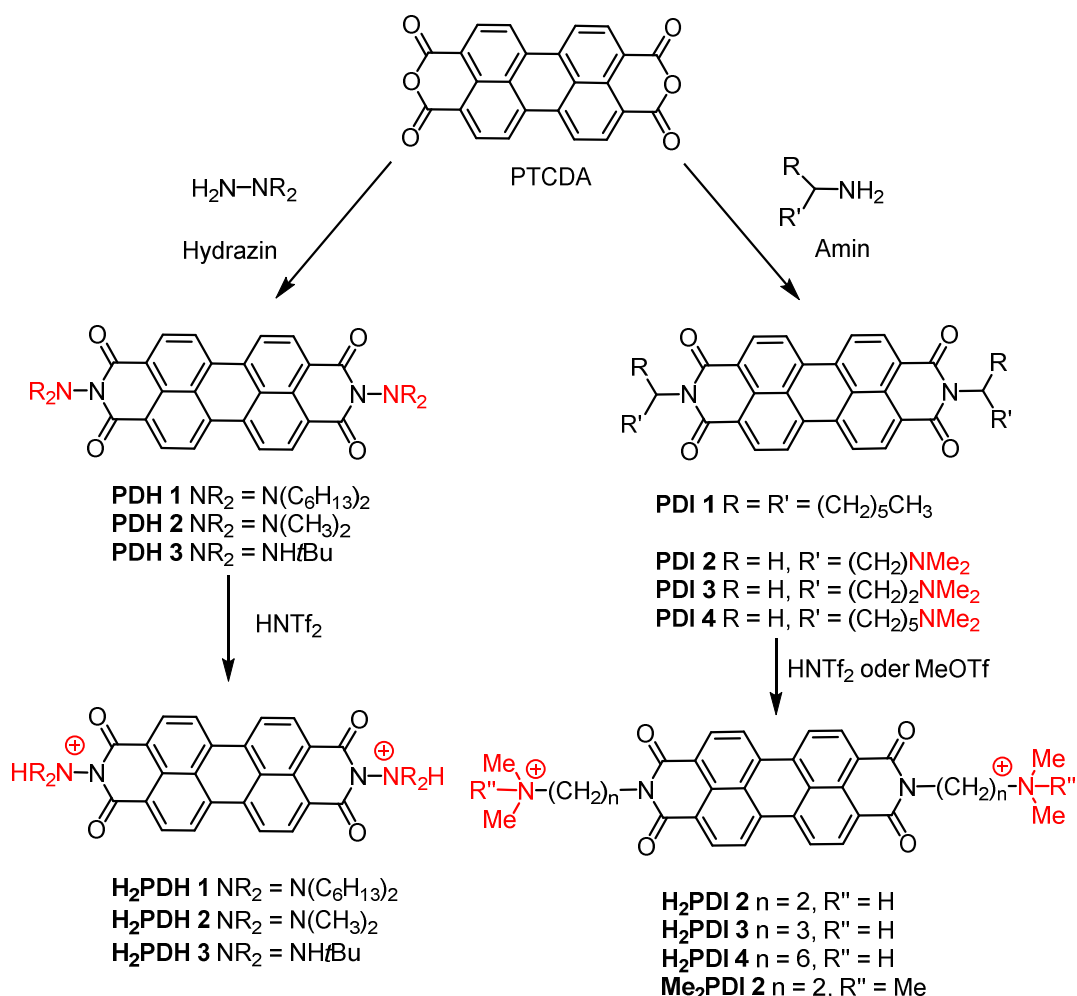
Abbildung 23: Einkristallstrukturen von **NMH 1** und **NMH 2**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angezeigt. Schwingungsellipsoide sind mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

3.2 Perylendihydrazide- und diimide

Da der PET und die strahlungslose Relaxation bisher nicht im Detail verstanden sind, wurde dieser systematisch in Kooperation mit der AG CHATTERJEE (Justus-Liebig-Universität Gießen) elektrochemisch und photophysikalisch untersucht. Die in diesem Kapitel gezeigten spektroskopischen Messungen wurden von R. DÖRING (AG CHATTERJEE) und die quantenmechanischen Rechnungen von M. BARTLETT (AG SUNDERMEYER) durchgeführt.

Dazu wurden zwei Reihen von PDIs hergestellt. Die erste Reihe besteht aus Molekülen mit unterschiedlichen Donor-Akzeptor-Abständen. **PDH 1** und **PDH 2** mit einer Stickstoff-Stickstoff-Bindung als Abstandshalter und **PDI 2**, **PDI 3** und **PDI 4** mit Alkylspacern aus je zwei, drei bzw. sechs Methylengruppen (-CH₂-) wurden verglichen. Die Synthese der untersuchten Moleküle wird in Schema 21 zusammengefasst. Die systematische Änderung des Abstandes zwischen dem π -System des Perylens und der Dimethylamin-Donorfunktion soll eine abstandsabhängige Untersuchung des Ladungstransfers ermöglichen und somit einen tieferen Einblick in die Elektronentransfer-Dynamiken

in PDHs geben. Die zweite Reihe von PDIs dient zur Untersuchung des Einflusses der Protonierung und Methylierung auf die Fluoreszenzeigenschaften. Das neutrale **PDI 2**, protoniertes **H₂PDI 2** und methyliertes **Me₂PDI 2** wurden gegenübergestellt.



Schema 21: Übersicht und Synthese von untersuchten neutralen, protonierten und methylierten PDHs und PDIs.

3.2.1 Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen protonierter Perylendihydrazide

Im Verlauf der spektroskopischen Untersuchungen wurde ein unerwartet geringer Einfluss der Protonierung auf die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{PL} von **H₂PDH** sichtbar. Während für **H₂PDI 2** - **H₂PDI 4** die Protonierung zu einer Zunahme von Φ_{PL} führt, bleibt sie für **PDH 1** bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 445 \text{ nm}$ mit $\Phi_{\text{PL}} < 1\%$ gering. Als mögliche Ursache wird die Bildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung vermutet. Der Vergleich der IR-Spektren aller neutralen und geladenen Perylene zeigt für **H₂PDH 1** - **H₂PDH 3** in Folge der Protonierung eine Zunahme der Schwingungsfrequenz der Carbonylbanden, wie sie für die protonierten **PDI 2** bis **PDI 4** nicht im gleichen Ausmaß beobachtet wird (Tabelle 2). Die symmetrische ($\tilde{\nu}_{\text{symm.}}$) und asymmetrische ($\tilde{\nu}_{\text{asymm.}}$) CO-Schwingung (Abbildung 24) ist für **H₂PDH 2** und **H₂PDH 3** um bis zu 30 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben. Für **PDI 2** - **PDI 4** beträgt dieser Wert hingegen nur etwa 3 cm^{-1} .

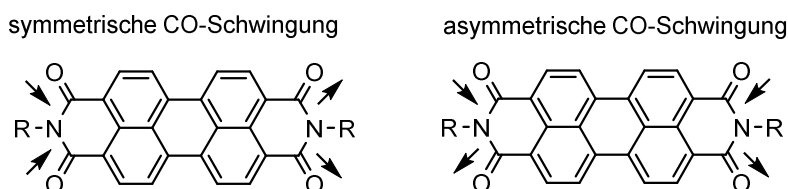


Abbildung 24: Im IR-Spektrum sichtbare symmetrische und asymmetrischen Valenzschwingungen $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ bei PDIs.^[166]

Tabelle 2: Ausgewählte IR-spektroskopische Daten neutraler und geladener PDHs und PDIs.

	$\tilde{\nu}_{\text{symm.}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{asymm.}} / \text{cm}^{-1}$		$\tilde{\nu}_{\text{symm.}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{asymm.}} / \text{cm}^{-1}$
PDH 1	1707.6	1666.8	H₂PDH 1	1719.7	1683.4
PDH 2	1708.8	1664.3	H₂PDH 2	1728.6	1696.3
PDH 3	1700.5	1661.8	H₂PDH 3	1729.5	1696.1
PDI 2	1692.8	1651.9	H₂PDI 2	1695.3	1654.0
PDI 3	1692.7	1647.3	H₂PDI 3	1688.6	1654.9
PDI 4	1691.3	1650.1	H₂PDI 4	1692.4	1653.1
PDI 1	1697.0	1658	Me₂PDI 2	1696.0	1652.5

Als Grund der höheren Schwingungsfrequenz und damit niedrigeren Carbonyl-Bindungsenergie für **H₂PDH 1 - H₂PDH 3** wird eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Carbonyl-Sauerstoffatom und dem protonierten, terminalen *N*-Aminstickstoffatom angenommen. Ein teilweiser resultierender Hydroxyl-Charakter der C-O-Bindung führt demnach ihrer Schwächung.^[167] Abbildung 25 zeigt die mesomeren und tautomeren Grenzformen der neutralen und protonierten Hydrazide beispielhaft an **NMH 1** und von **H₂NMH 1**. Für **H₂NMH 1** sind tautomere Formen mit deprotonierten Aminsubstituenten denkbar, die zu einem Fluoreszenz-Quenching führen würden.

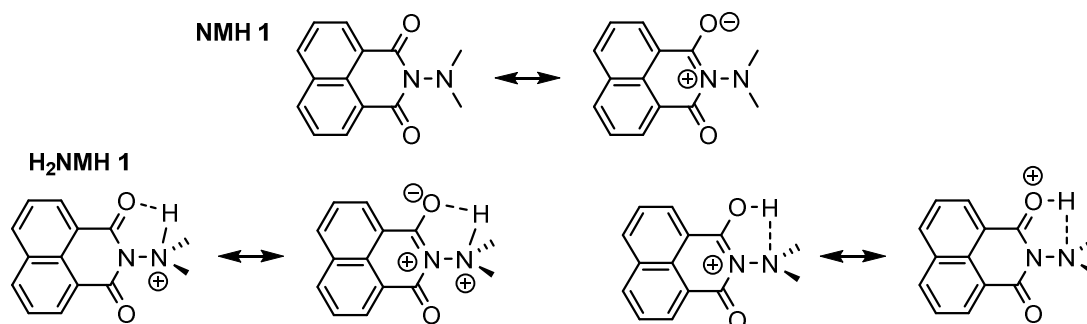


Abbildung 25: Darstellung der mesomeren und tautomeren Grenzstrukturen am Beispiel von **NMH 2** und **H₂NMH 2**.

Die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung wurde zusätzlich anhand der Kristallstruktur von **H₂PDH 2** bestätigt. Die intramolekulare Wasserstoffbrücke führt zu einer verlängerter C-O-Bindung der beteiligten Carbonylfunktionen (1.210(5) Å vs. 1.203(5) Å) und fixiert die senkrechte Anordnung der Aminosubstituenten.

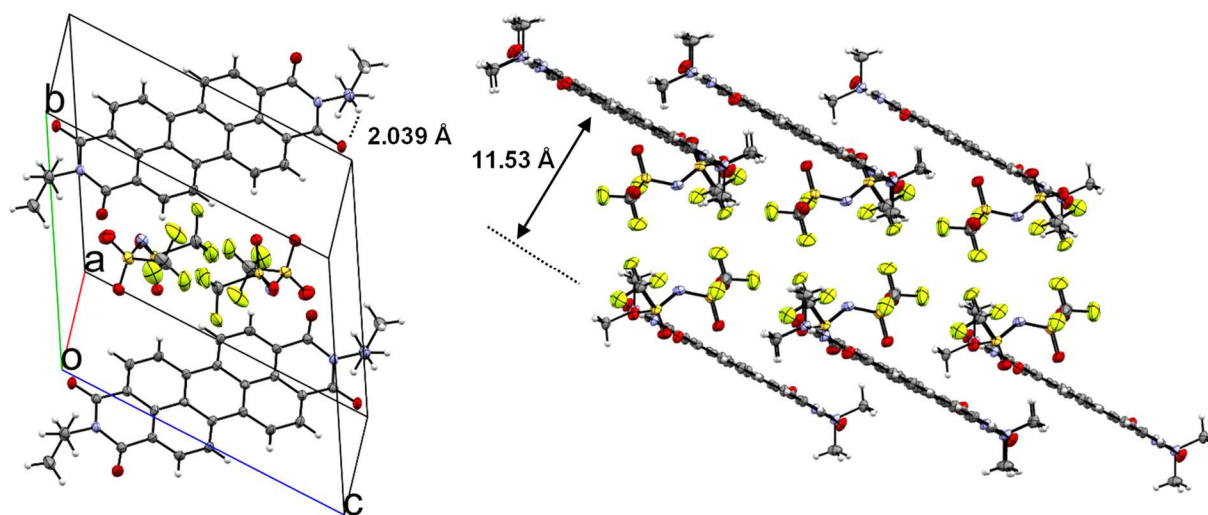


Abbildung 26: Einkristallstruktur von **H₂PDH 2**. Abgebildet sind das Perylen-Kation, die NTf₂-Anionen und die Wasserstoffbrückenbindung. Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angezeigt. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Das Proton der Aminogruppe wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und seine Position isotrop verfeinert. Hinweis: Je eine CH₃-Gruppe liegt in der Projektion in einer Linie zum terminalen N-Atom und verdeckt es.

3.2.2 Elektrochemische Eigenschaften

Um die photophysikalischen Prozesse zu verstehen und die Redoxpotentiale zu bestimmen, wurden die elektrochemischen Eigenschaften der PDHs und PDIS mittels Cyclovoltammetrie (CV) und Differentialpulsvoltammetrie (DPV) untersucht. Beide PDHs zeigen zwei reversible Redoxpotentiale ähnlich zur Referenz **PDI 1**. Abbildung 27 zeigt das Cyclovoltammogramm von **PDI 1**, **PDH 1** und **H₂PDH 1** in DCM.

Das erste Oxidationspotential E_{Ox1} von **PDH 1** ist mit 1.13 V um 0.2 V niedriger als das von **PDI 1** ($E_{\text{Ox1}} = 1.32$ V). Zweites wird übereinstimmend mit Literaturquellen der Oxidation des aromatischen Perylenkerns zugeordnet wird.^[5] DPV-Messungen enthüllen für **PDH 1** ein zweites Oxidationspotential E_{Ox2} bei 1.33 V (Tabelle 3). Es wird auf Grund des ähnlichen Oxidationspotentials ebenfalls der Oxidation des aromatischen Kerns zugeordnet. Demnach wird das erste Oxidationspotential E_{Ox1} der Oxidation der Aminosubstituenten zugeordnet. Somit bestätigen die elektrochemischen Messungen die Annahme, dass der Grundzustand des Amin-Donors energetisch höherliegend ist als das HOMO des aromatischen Kerns. Ein zweiter Oxidationspeak konnte weder für **PDH 2** noch für **PDI 1** - **PDI 4** beobachtet werden. **H₂PDH 1** und **H₂PDH 2** zeigen nur ein Redoxpotential und eine geringere Potentialdifferenz von $E_{\text{Ox,1}} - E_{\text{Red,1}}$ (etwa 2.05 V), die aus einer höheren Polarität des verwendeten Lösungsmittels Acetonitril resultieren. **H₂PDH 1**, das auch in DCM löslich ist, besitzt darin eine Potentialdifferenz von 2.14 V.

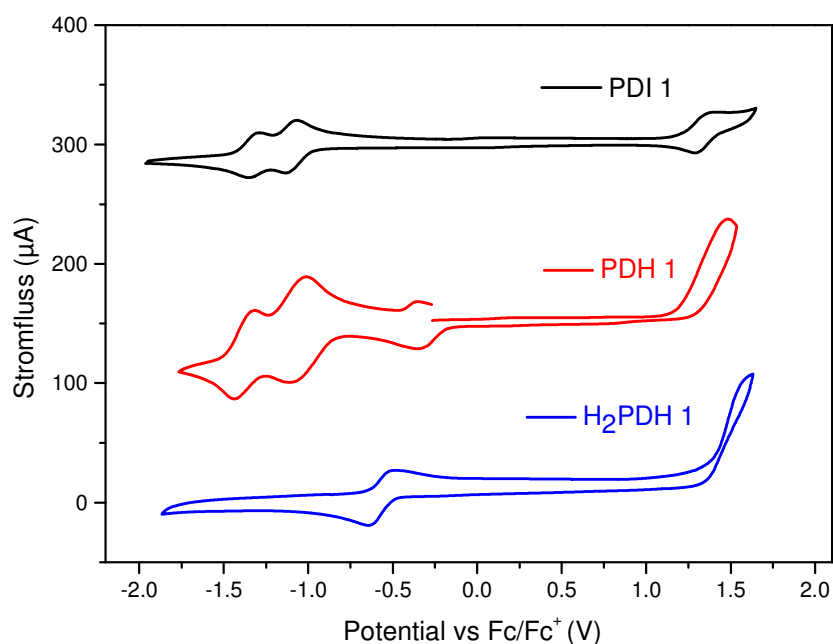


Abbildung 27: Cyclovoltammogramme von **PDI 1**, **PDH 1** und **H₂PDH 1** in DCM vs Fc/Fc^+ .

Tabelle 3: Halbwellen-Potentiale von PDHs und PDIs in V vs. Fc/Fc^+ gemessen in DCM.

	E_{Red2}	E_{Red1}	E_{Ox1}	E_{Ox2}	$E_{\text{Ox1-Red1}}$		E_{Red2}	E_{Red1}	E_{Ox1}	$E_{\text{Ox1-Red1}}$
PDH 1	-1.33	-1.13	1.13	1.33 ^a	2.26	H₂PDH 1	-0.52	1.52	2.04	
PDH 2	-1.41	-1.24	1.23		2.47	H₂PDH 2^b			2.07	
PDI 1	-1.30	-1.10	1.32		2.46	H₂PDI 2	-0.99	-0.77	1.32	2.09
PDI 2	-1.44	-1.28	0.99		2.27	Me₂PDI 2	-1.21	-0.98	1.15	2.13
PDI 3	-1.50	-1.31	0.79		2.10	H₂PDI 3	-0.99	-0.83	1.41	2.24
PDI 4	-1.41	-1.19	1.07		2.26	H₂PDI 4	–	-0.87	1.21	2.08

^aBestimmt mittels DPV in DCM. ^bDie relative Lage der Redoxpotentiale vs. Fc/Fc^+ konnte nicht bestimmt werden, da eine Reaktion mit Fc zu nicht auswertbaren CV-Spektren führte.

3.2.3 Quantenmechanische Betrachtungen

Mithilfe von DFT-Rechnungen wurden die elektronischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen charakterisiert und die energetische Lage der Donorgruppen relativ zum π -Orbital des Perylenkerns bestimmt.^[168] Die Zuordnung der Oxidationspeaks an **PDH 1** wird durch die DFT-Rechnungen unterstützt. Sie zeigen für **PDH 2** und **PDI 2** - **PDI 4** ein MO, welches am Amin-Donor lokalisiert ist (E_{Amin}) und energetisch zwischen dem π^* -Orbital ($E_{\text{LUMO,Per}}$) und dem höchstliegenden aromatischen π -Orbital ($E_{\text{HOMO,Per}}$) vorliegt. (Tabelle 4). Eine Protonierung führt zur Absenkung von E_{Amin} unter das Niveau von $E_{\text{HOMO,Per}}$. Schematisch wird der Einfluss der Protonierung auf die Grenzorbital-Energien am Beispiel von **PDH 2** in Abbildung 28 verdeutlicht. Es wird ersichtlich, dass ein Fluoreszenz-Quenching bei neutralen PDHs durch einen Elektronentransfer vom Amin-Donor (HOMO) auf das

Perylengerüst (HOMO–1) energetisch begünstigt wird und durch Absenkung des Donor-MOs zum HOMO–5 ein endergoner Prozess wird.

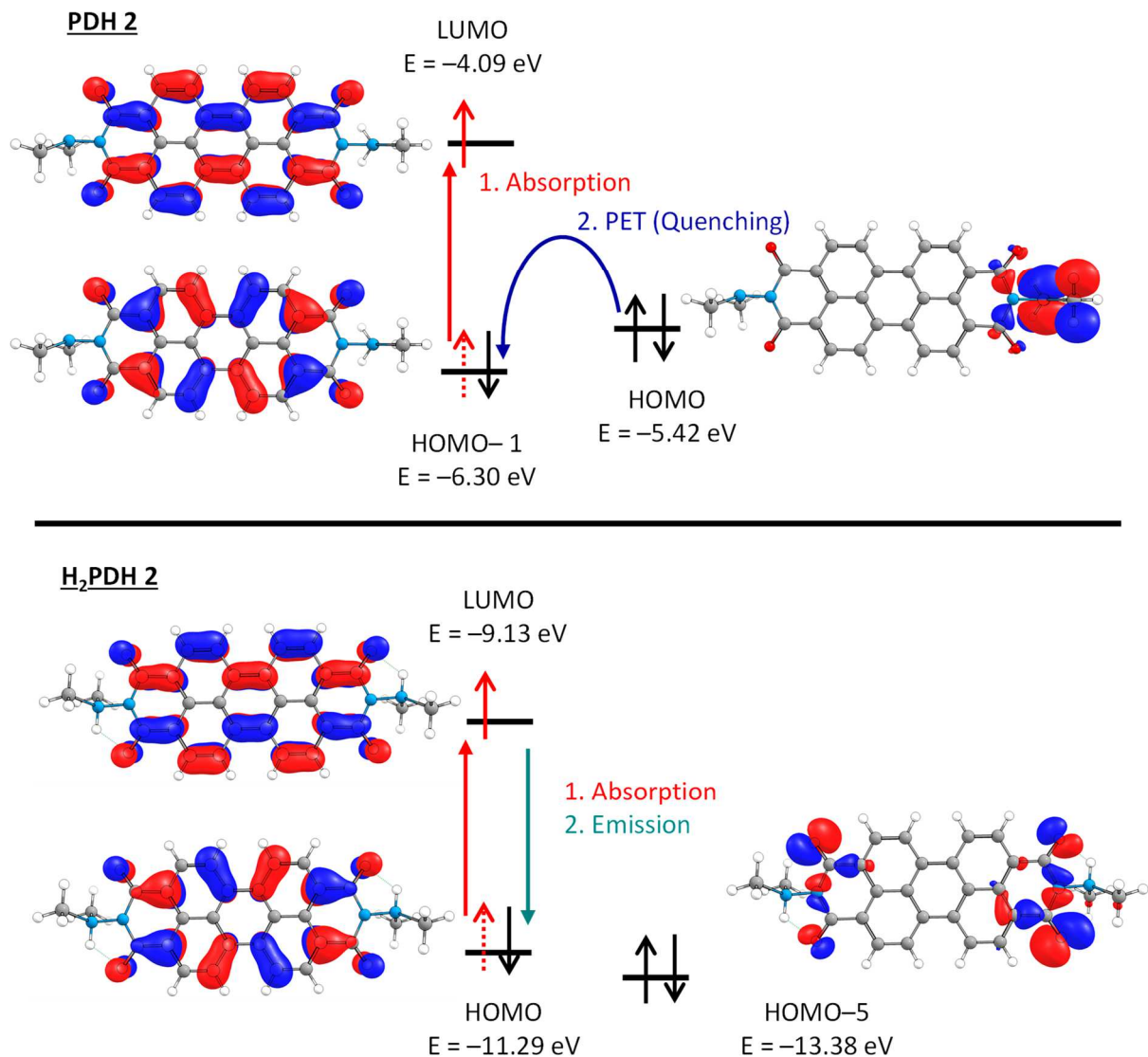


Abbildung 28: Grenzorbitalenergien des angeregten S_1 -Zustandes (B3LYP/6-31G*) von **PDH 2** und **H₂PDH 2**. Gezeigt wird das MO des Amin-Donors, das durch Protonierung stabilisiert wird und energetisch unter das HOMO sinkt. Dadurch wird Fluoreszenz nicht durch einen Elektronentransfer aus dem Donor-MO (HOMO–5) gequencht.

Tabelle 4: Mittels DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31+G(d)) bestimmte Grenzorital-Energien des π - ($E_{\text{HOMO,Per}}$) und π^* -Orbitals ($E_{\text{LUMO,Per}}$) und die Energie des höchstliegenden nicht aromatischen MOs, welches dem Amin-Donor zugeordnet wird, angegeben in eV.

Verbindung	$E_{\text{HOMO,Per}}$	$E_{\text{LUMO,Per}}$	E_{Amin}	$E_{\text{HOMO,Per}} - E_{\text{LUMO,Per}}$
PDH 2	-6.30	-4.09	-5.42	2.21
H₂PDH 2	-11.29	-9.13	-13.38	2.16
PDI 2	-6.32	-4.11	-4.74	2.21
H₂PDI 2	-10.43	-8.29	-12.24	2.14
PDI 3	-6.34	-4.14	-4.49	2.20
H₂PDI 3	-10.24	-8.09	-12.00	2.15
PDI 4	-6.28	-4.07	-4.65	2.21
H₂PDI 4	-8.56	-6.39	-10.15	2.17
Me₂PDI 2	-10.17	-8.00	-11.96	2.17

3.2.4 GIBBS-Energie des photoinduzierten Elektronentransfers

Die elektrochemischen Messdaten und berechneten Strukturen erlauben die Berechnung der GIBBS-Energie des intramolekularen Ladungstransfers ΔG_{CS} und damit eine Einschätzung der Triebkraft des PET. Sie wird unter Verwendung der Redox-Potentiale und des Donor-Akzeptor-Abstandes mit der von WELLER entwickelten Näherung für photoinduzierten Elektronentransfer in Lösung bestimmt (Gleichung 1).^[169]

$$\Delta G_{\text{CS}} = e (E_{\text{Ox1}} - E_{\text{Red1}}) - E_{0,0} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s R_{\text{ee}}} - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r^+} + \frac{1}{r^-} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{ref}}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (1)$$

Die Änderung der GIBBS-Energie ΔG_{CS} wird dabei relativ zur Energie des angeregten S_1 -Zustandes des PDIs ($E_{0,0}$) bestimmt. Letzterer wurde durch spektroskopische Messungen erhalten. E_{Red1} und E_{Ox1} entsprechen den elektrochemisch bestimmten Reduktionspotentialen. R_{ee} ist der mittels DFT-Rechnungen erhaltene Donor-Akzeptor-Abstand zwischen dem Imid-Stickstoffatom und dem Amin-Stickstoffatom des Donors. Die so erhaltenen Werte stellen die obere Grenze des Abstandes dar, da nach DFT-Rechnungen gestreckte Alkylkette angenommen werden. In Lösung wird ein kürzerer mittlerer Abstand erwartet. Die dielektrischen Konstanten der Lösungsmittel der elektrochemischen Messungen $\epsilon_{\text{ref}} = 8.93$ (DCM)^[63] und der optischen Messung $\epsilon_s = 4.81$ (Chloroform)^[63] werden berücksichtigt, da unterschiedliche Lösungsmittel verwendet wurden. Die Ionenradii der nach dem Ladungstransfer entstandenen Ionenpaare r^+ (Amin-Radikalkation) und r^- (PDI-Radikalanion) werden auf 200 nm bzw. 471 nm geschätzt.^[170]

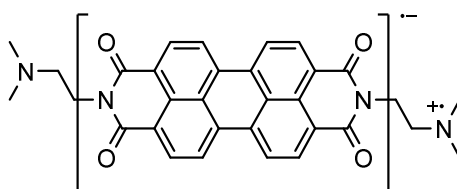


Abbildung 29: CSS am Beispiel von **PDI 2**.

Tabelle 5 fasst die vom Autor berechneten GIBBS-Energien zusammen. Sie zeigen darauf hin, dass ein Elektronentransfer mit abnehmender Spacer-Länge energetisch günstiger wird. Für **PDH 1** und **PDH 2** liegt die Energie des CSS (Abbildung 29) deutlich unter der des angeregten S_1 -Zustandes. Der etwas höhere Energiegewinn für **PDH 1** relativ zu **PDH 2** wird durch die elektronenreicheren Alkylsubstituenten am Amin (Hexyl vs Methyl) begründet. Für **PDI 2** und **PDI 3** mit C_2 - und C_3 -Alkylspacern wird ebenfalls ein Energiegewinn berechnet, der jedoch geringer als bei beiden PDHs ausfällt. Dennoch ist für diese Verbindungen die Bildung eines CSS und damit Fluoreszenz-Quenching ein exergoner Prozess. Im Falle von **PDI 4** wird die Bildung des CS-Zustandes energetisch ungünstig. Jedoch ist anzumerken, dass der in Tabelle 5 angegebene Wert für einen gestreckten Alkyl-Spacer berechnet wurde. Wenn ein kürzerer Donor-Akzeptor-Abstand für **PDI 4** angenommen wird, resultiert dies in einem günstigeren CSS von $-\Delta G_{CS} = 0.14$ eV zum Beispiel für $R_{ee} = 500$ pm. Dadurch wird der Einfluss des Donor-Akzeptor-Abstandes für die Bildung des CT-Zustandes betont. Die erhaltenen GIBBS-Energien sind in guter Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen und im Folgenden präsentierten spektroskopischen Messergebnissen.

Tabelle 5: GIBBS-Energien für die Bildung eines ladungstrennten Zustandes (CSS) aus dem angeregten S_1 -Zustand.

	$E_{0,0}$ (eV)	R_{ee} (pm)	$-\Delta G_{CS}$ (eV)
PDH 1	2.31	143	1.64
PDH 2	2.33	143	1.43
PDI 2	2.30	373	0.34
PDI 3	2.30	458	0.37
PDI 4	2.30	797	-0.08

3.3 Spektroskopische Untersuchungen des PET und zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Im Allgemeinen besitzen alle untersuchten Perylenr mehrere spektroskopische Gemeinsamkeiten. Ihre Absorptions- und Fluoreszenzspektren weisen nur geringe Abweichungen voneinander auf (vgl. Abbildung 30 und Abbildung 31). Sie besitzen ein Absorptionsmaximum von 526 nm (2.36 eV) und ein für PDIs typisches spiegelsymmetrisches Verhältnis von Absorption und Emission auf Grund des FRANK-CONDON-Prinzips mit drei vibronische Progressionen mit einem äquidistanten Abstand von etwa 35 nm (170 meV). Die vibronischen Progressionen werden intramolekularen C-C-Schwingungen zugeordnet, die mit der optischen Anregung koppeln. Die kleine STOKES-Verschiebung von etwa 10 nm (40 meV) zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum lassen eine geringe Reorganisationsenergie und vernachlässigbare Geometrieänderung durch optische Anregung erkennen. Ein geringer Einfluss der Imid-Substituenten resultiert aus ihrem nicht konjugierenden Charakter, der durch einen Knotenpunkt am Imid-Stickstoffatom in HOMO und LUMO von PDIs hervorgerufen wird.

3.3.1 Effekt der Protonierung

Die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen und quantenmechanischen Berechnungen sind in guter Übereinstimmung mit den spektroskopischen Messergebnissen, die in der AG CHATTERJEE erhalten wurden. Abbildung 30b zeigt die absolute Photolumineszenz von **PDI 1**, von neutralem **PDI 2**, protoniertem **H₂PDI 2** und methyliertem **Me₂PDI 2**. Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{PL} von **H₂PDI 2** ist mit $\Phi_{PL} = 10.3\%$ etwa doppelt so hoch wie für das neutrale **PDI 2** ($\Phi_{PL} = 5.4\%$). Für das methylierte **Me₂PDI 2** wird dagegen eine andere Situation beobachtet. Es zeigt nahezu kein Fluoreszenz-Quenching und eine $\Phi_{PL} = 89\%$, die annähernd identisch ist zur Referenz **PDI 1** ($\Phi_{PL} = 90\%$). Auch wird eine Fluoreszenzlebensdauer beobachtet, die an **PDI 1** heranreicht und deutlich höher ist als die der übrigen PDIs. Diese Beobachtungen bekräftigen die Annahme einer (teilweisen) Deprotonierung von H₂PDIs und einer daraus resultierenden geringen Φ_{PL} . Für **PDH 1** wurde $\Phi_{PL} = 0.5\%$ bestimmt, die für **H₂PDH 1** nicht zunimmt. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu dem im Rahmen der Masterarbeit durch Referenzmessung bestimmten Wert von $\Phi_{PL} = 25\%$ für **H₂PDH 1**. Die Anregungswellenlänge ist mit $\lambda_{ex} = 350$ nm jedoch energiereicher gewesen als die im Rahmen der Kooperation ($\lambda_{ex} = 445$ nm). Anregungsabhängige Messungen haben gezeigt, dass höhere Anregungsenergien besonders bei **PDH 1** zu deutlich höheren Fluoreszenzquantenausbeuten und Fluoreszenzlebensdauern führen.^[168] Der genaue Grund dafür ist noch nicht vollständig geklärt. Die protonierten und methylierten PDIs wurden auf Grund der Löslichkeit in Acetonitril untersucht und zeigen auf Grund einer veränderten

dielektrischen Konstante eine lösungsmittelabhängige Verschiebung des Absorptionsmaximums von 30 meV (Abbildung 30b).

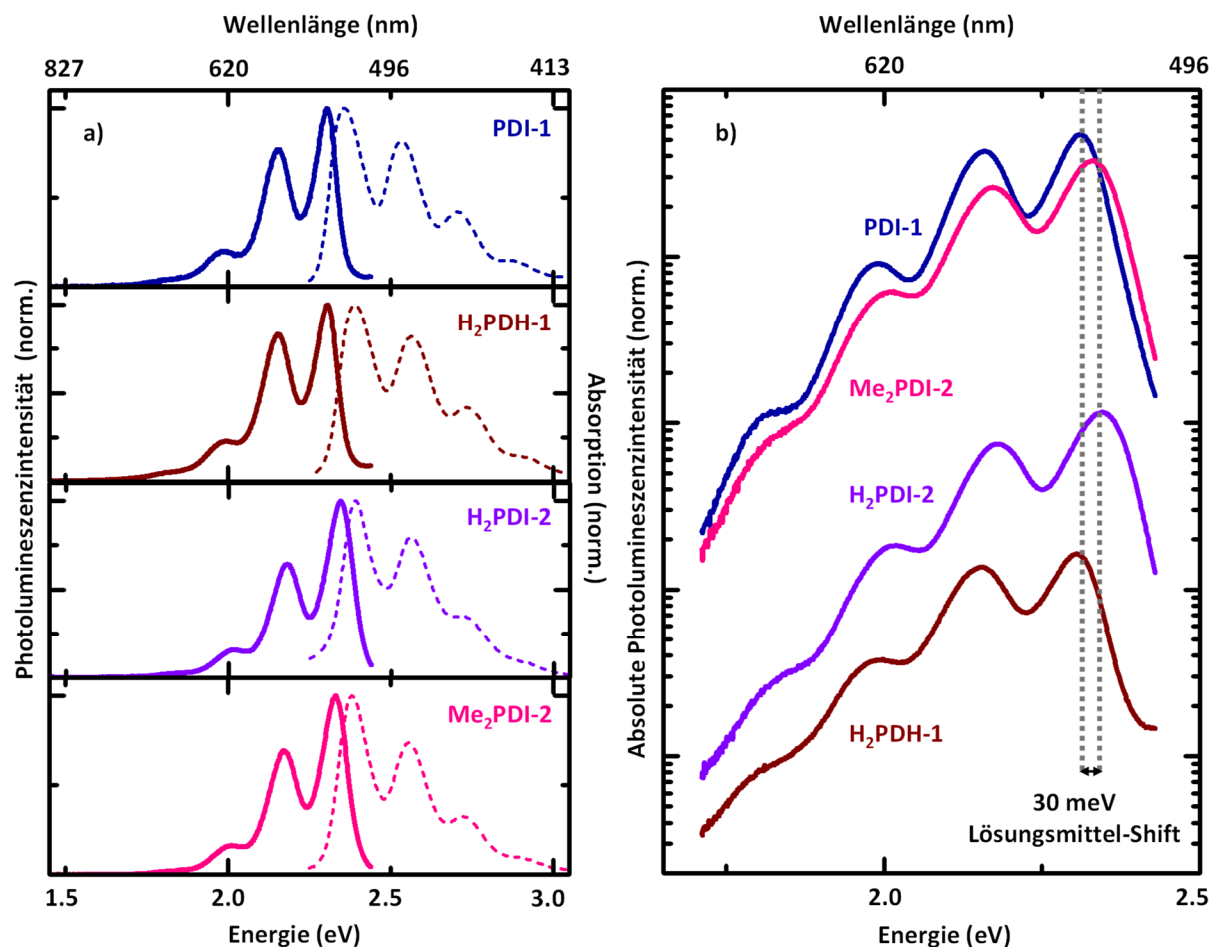


Abbildung 30: (a) Normalisierten Absorptions- (gestrichelt) und Photolumineszenz-Spektren von **PDI 1**, **H₂PDH 1**, **H₂PDI 2** und **Me₂PDI 2**. (b) Absolute Photolumineszenz dieser Proben auf einer logarithmischen Skala. Entnommen aus ^[168].

3.3.2 Effekt des Donor-Akzeptor-Abstandes

Weiterführend wurde der Einfluss der Alkyl-Spacer auf die optischen Eigenschaften untersucht. Wie Abbildung 31a) illustriert, sind die Absorptionsspektren aller Proben deckungsgleich. Weder die Form noch die Lage der Spektren wird auf Grund der Knotenpunkte an den Imidstickstoffatomen des HOMO und LUMO von PDIs durch die unterschiedlichen Amin-Donoren beeinflusst. Die Fluoreszenz-quantenausbeuten hingegen sind stark von der Donor-Akzeptor-Distanz abhängig. Die absolute Emissionsintensität wird in Abbildung 31b) für **PDH 1** und **PDI 1 - PDI 4** dargestellt. Die Einführung von Aminsубstituenten führt zu einem Abfall der Fluoreszenzintensität um mehr als zwei Größenordnungen im Vergleich zu **PDI 1**. Das systematische Einführen von Alkyl-Spacern ermöglicht eine teilweise Wiederherstellung der Fluoreszenz. Von $\Phi_{PL} = 0.5\%$ für **PDH 1** nimmt die Fluoreszenz-quantenausbeute über **PDI 2** ($\Phi_{PL} = 5.4\%$) und **PDI 3** ($\Phi_{PL} = 6.1\%$) zu und erreicht für **PDI 4** mit einem

C₆-Spacer sogar in seiner unprotonierten Form eine Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_{\text{PL}} = 64\%$. Diese deutliche Steigerung für **PDI 4** steht im Einklang mit den berechneten GIBBS-Energien der CSS-Bildung.

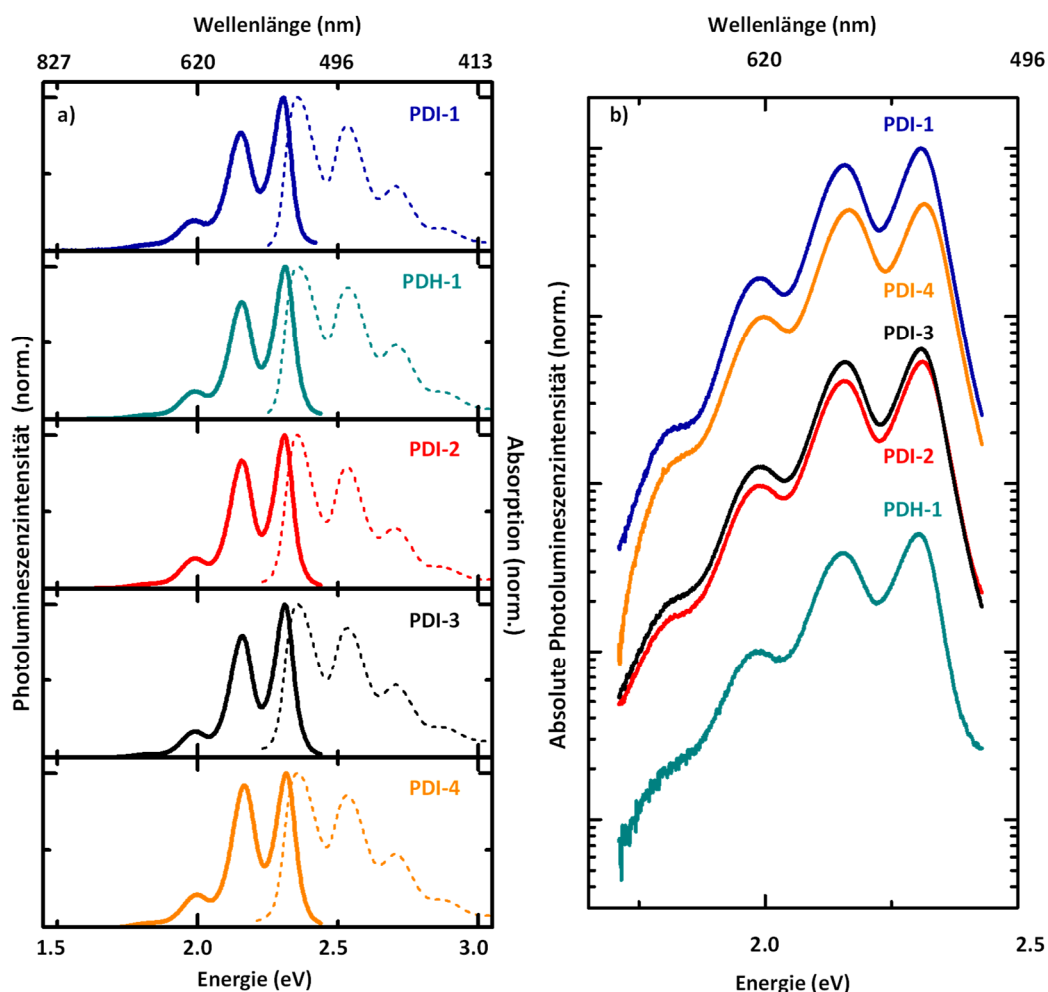


Abbildung 31: (a) Normalisierten Absorptions- (gestrichelt) und Photolumineszenz-Spektren von **PDI 1** - **PDI 4** und **PDH 1**. (b) Absolute Photolumineszenz dieser Proben auf einer logarithmischen Skala. Im Vergleich zu **PDI 1** sinkt durch Einführung von Amins substituenten die Fluoreszenzintensität bei PDH um bis zu zwei Größenordnungen. Entnommen aus ^[168].

3.3.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen (R. DÖRING) ermöglichen einen Einblick in die Dynamik der Population des angeregten emittierenden Zustandes. Charakteristische Abklingprofile der Fluoreszenzlebensdauer sind in Abbildung 32 dargestellt. **PDI 1** zeigt einen mono-exponentiellen Zerfall auf Grund eines einzigen Relaxationskanals in Form von Fluoreszenz und eine Lebensdauer des angeregten Zustandes von etwa 3.9 ns. Die Amino-substituierten PDIs weichen von diesem idealen Verhalten ab und besitzen deutlich kürzere Lebensdauern. **PDH 1** und **PDI 2** - **PDI 4** zeichnen sich durch eine komplexere Dynamik aus, die durch einen bi-exponentiellen Prozess gut beschrieben wird. Zusätzlich zu einem langsamen Relaxationsprozess, der zeitlich dem des **PDI 1** gleicht, wird bei ihnen ein schneller Prozess im Pikosekunden-Bereich beobachtet. Daraus wird abgeleitet, dass die

Population des strahlenden Zustandes bei einem nicht mono-exponentiellen Zerfall über mehr als einen Kanal stattfindet. Diese Population muss aus einem bisher nicht identifizierten „Reservoir“-Zustand erfolgen. Als mögliche Reservoir-Zustände kommen theoretisch höher liegende Singulett- und Triplett-Zustände in Frage. Quantenmechanische Rechnungen zeigen angeregte Triplett-Zustände in energetischer Nähe der emittierenden S_1 -Zustände, die theoretisch als Reservoir-Zustände einen bi-exponentiellen Zerfall erklären könnten. Für die neutralen PDHs und PDIs wurden jedoch Singulett-Sauerstoff-Messungen durchgeführt und Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeuten von unter 1% bestimmt. Sie lassen eine mögliche Beteiligung von Triplett-Zuständen unwahrscheinlich erscheinen.

Insgesamt nimmt mit zunehmendem Donor-Akzeptor-Abstand die Lebensdauer des angeregten Zustandes zu. Durch Protonierung wird etwa eine Verdopplung der Lebensdauern erreicht. Für das methylierte **Me₂PDI 2** wird wie bereits für die Fluoreszenzquantenausbeute eine starke Ähnlichkeit mit **PDI 1** hinsichtlich der Fluoreszenzlebensdauer von 3.4 ns und ein mono-exponentieller Zerfall beobachtet. Die aus den Abklingprofilen erhaltenen Lebensdauern und Fluoreszenzquantenausbeuten sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

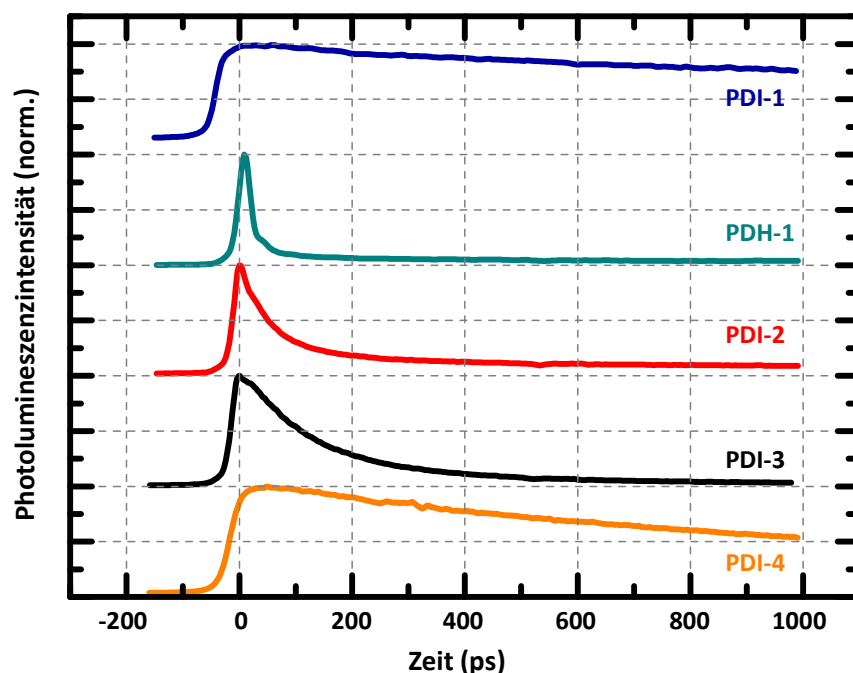


Abbildung 32: Transiente Lumineszenz (zeitaufgelöst) von PDH 1 - PDI 4 und PDH 1 mit variierten Spacer-Längen. Die Daten sind für eine bessere Vergleichbarkeit normiert. Entnommen aus ^[168].

Tabelle 6: Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_{PL} und mittels TRPL bestimmte Fluoreszenzlebensdauern. Die Anregungswellenlänge betrug $\lambda_{\text{ex}} = 445 \text{ nm}$ (2.8 eV).

	Lösungsmittel	Φ_{PL} (%)	t_{PL} (ps)	t_{PL} (ps)
PDI 1	CHCl ₃	> 90.0	3907.9 ± 91.8 (= t_{Referenz})	
PDH 1	CHCl ₃	0.5	17.6 ± 0.3	2735 ± 161
PDI 2	CHCl ₃	5.4	66.9 ± 0.4	3454.7 ± 129.9
PDI 3	CHCl ₃	6.1	150.4 ± 0.5	2710.8 ± 215.1
PDI 4	CHCl ₃	64.0	899.2 ± 11.7	3618.2 ± 158.4
H₂PDH 1	CHCl ₃	0.5	30 ± 1	2090 ± 528.7
H₂PDI 2	MeCN	10.3	254.4 ± 86.6	6368.4 ± 561.1
Me₂PDI 2	MeCN	89.0	3472.3 ± 84	

Zusammenfassend wurden drei neue Perylendihydrazide (PDHs) mit Donor-Akzeptor-Charakter hergestellt. Die Amin-Donorfunktionen sind dabei durch eine direkte N-N-Bindung am Imid-Stickstoff gebunden. Diese PDHs besitzen einen sehr kurzen Donor-Akzeptor-Abstand und weisen effizientes Fluoreszenz-Quenching auf. Nach Protonierung mit *N,N*-Bis(trifluormethan)sulfonimid (HTFSI) findet eine teilweise Wiederherstellung der Fluoreszenz statt. Die protonierten [**H₂PDH**]²⁺-Salze besitzen schwache intra- und intermolekulare Fluorophor-Wechselwirkungen, wie durch Einkristallmessungen am Beispiel von [**H₂PDH 2**][NTf₂] gezeigt wird.

Der intramolekulare Elektronentransfer dieser PDHs wird mit einer Serie von *N,N'*-Dialkyl-PDIs verglichen, die unterschiedlich lange Alkylspacer zwischen Amin-Donor und Perylen-Akzeptor besitzen. Die Steuerung des Transfers über diese intramolekulare Grenzfläche wird durch drei Methoden beeinflusst. Die Methylierung hat sich als effizientestes Mittel herausgestellt, wie die Fluoreszenzquantenausbeuten und Fluoreszenzlebensdauern zeigen. Der Donor-Akzeptor-Abstand wurde für den Grundzustand und den angeregten Zustand mittels DFT-Rechnungen bestimmt und zur Berechnung des Gibbs-Energie des Elektronentransfers genutzt. Als Ursache des Fluoreszenz-Quenchings wird ein photoinduzierter Elektronentransfer identifiziert. Dieser findet bei unprotonierten Verbindungen aus einem MO am Amin-Donor statt, das energetisch zwischen den π - and π^* -Orbitalen am Perylenkern liegt. Protonierung und Methylierung senken die Energie des Donors und die des π -Orbitals, so dass das Quenching reduziert wird. Zeitabhängige Fluoreszenzmessungen zeigen ein nicht-mono-exponentielles Verhalten und deuten auf die Beteiligung eines bisher nicht eindeutig identifizierten elektronischen Zustandes bei der Population des angeregten strahlenden S₁-Zustandes.

4 Einführung neuer Ankergruppen an Perylen durch klassische Methoden und selektive Reduktion funktioneller Gruppen

Nach Abschluss der Untersuchung des photoinduzierten Elektronentransfers in Perylenhydraziden wurde die chemische Funktionalisierung von Perylenen untersucht. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf die bisher wenig untersuchten Carbonylfunktionen gelegt. Zum einen sollten Ankergruppen eingeführt werden, um Modellsysteme für die Untersuchung an Grenzflächen zu erhalten. Zum anderen sollte eine neue Funktionalisierungsmöglichkeit für Perylene entwickelt werden.

Die Einführung von Ankergruppen an Perylenen ist eine Voraussetzung für ihre Anwendung in der organischen Photovoltaik und zur Untersuchung ihrer photophysikalischen Eigenschaften an Grenzflächen. Zwei Strukturtypen haben sich dafür etabliert (Abbildung 33). Zum einen werden unsymmetrische PDIs mit einer löslichkeitsvermittelnden und einer ankerfunktionalisierten Imid-Funktion eingesetzt. Zu dieser Klasse gehören auch unsymmetrische Perylenimidanhydride, deren Anhydridfunktion als Ankerfunktion dient und beim Binden an oxidische Halbleiter durch Ringöffnung zwei Carboxylatgruppen bildet.^[41] Die zweite Perylenstruktur baut auf Perylenmonoimiden (PMIs) auf, die an mindestens einem *peri*-Kohlenstoffatom eine Ankerfunktion besitzen. Die unterschiedlichen Synthesemethoden und Eigenschaften der Strukturen werden in der Einleitung vorgestellt.

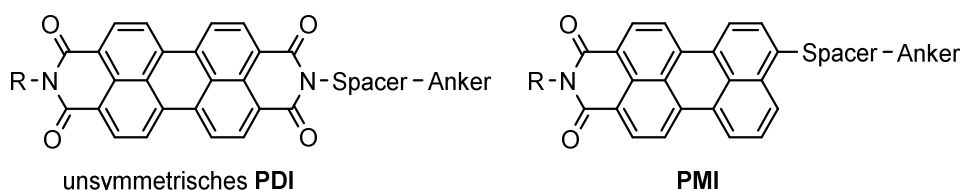


Abbildung 33: Struktur unsymmetrischer PDIs und PMIs.

In diesem Kapitel werden sowohl PDIs als auch PMIs mit bisher nicht berichteten Ankerfunktionen vorgestellt. Zusätzlich wird ein reduktiver Zugang zu unsymmetrischen Perylenen beschrieben. Dazu wurden unsymmetrische Perylendiesteranhydride (PDEAs), Perylendiesterimide (PDEIs) und Perylenimidanhydride (PIAs) selektiv durch Wahl geeigneter Reduktionsmittel an einer der beiden Carbonylgruppen reduziert und für weiterführende Funktionalisierungen zugänglich gemacht (Abbildung 34).

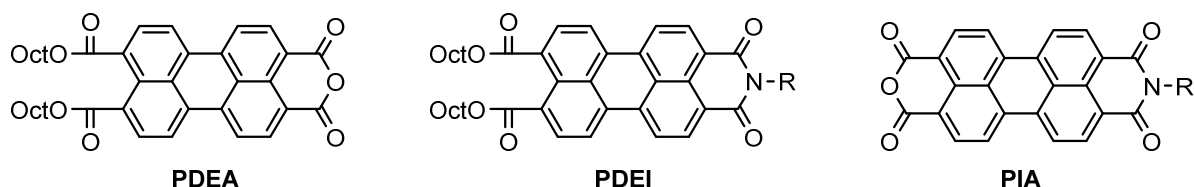


Abbildung 34: Unsymmetrische AB-Typ Perylene, die im Verlauf der Arbeit zur selektiven Reduktion eingesetzt wurden.

4.1 Perylene mit klassischen Ankergruppen

4.1.1 Perylendiimide mit Ankerfunktionen

Thiole binden – stärker als andere Ankergruppen – an Goldoberflächen, so dass Thiol-funktionalisierte Perylene zur Anbindung an Gold-Elektroden eingesetzt wurden.^[171] Symmetrische Thiol-substituierte PDIs wurden zur Untersuchung von Elektronentransport-Prozessen in einzelnen PDI-Molekülen^[172] und zur Untersuchung von photoinduziertem Ladungstransfer an funktionalisierten Kohlenstoff-Nanoröhren verwendet (Abbildung 35).^[173]

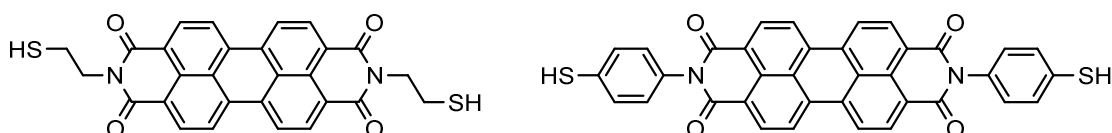
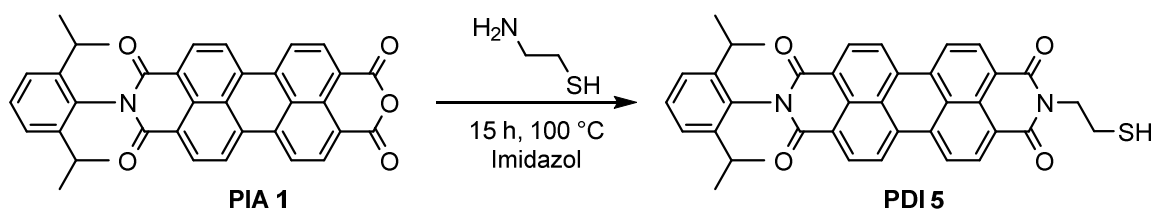


Abbildung 35: Literaturbekannte symmetrisch Thiol-substituierte PDIs.^[172-173]

Diese symmetrischen Thiol-PDIs sind wenig löslich. Auf Grund der zweifachen Funktionalisierung bilden sie auf Halbleitern starke intramolekulare Wechselwirkungen aus, die zu einer Aggregation der PDI-Moleküle führen. Eine solche Aggregation führt zu unerwünschten elektronischen Rekombinationsprozessen, die durch Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen durch Imid- und *bay*-Funktionalisierung reduziert werden können.^[174] Die gezielte Einführung von Spacern wird für die Feinabstimmung der elektronischen Eigenschaften und zur Einschränkung des Ladungs-Rücktransfers eingesetzt.^[174]

Lösliche Thiol-funktionalisierte PDIs mit Ethyl-Spacern wurden durch Einführung löslichkeitsvermittelnder Gruppen an einer der beiden Imid-Position erhalten. **PDI 5** wurde durch Umsetzung von **PIA 1** mit 2-Aminoethanthiol erhalten (Schema 22). Es ist eine nicht stabile Verbindung, die sich an Luft zersetzt. Es wird eine Oxidation der Thiolgruppen vermutet, da ein zweiter Signalsatz der Ethylprotonen im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet wird. Eine Oxidation der Thiol-Funktionen könnte durch ihre Schützung als Thioisäureester erreicht werden.^[175]



Schema 22: Synthese eines unsymmetrisch substituierten Thiol-PDIs **PDI 5**.

Neben Carboxylat- und Cyanoacrylat-Ankern sind Phosphonate die am häufigsten verwendeten Anker in DSSC-Anwendungen.^[41] Letztere bilden verglichen mit Carbonsäuren zu Metalloxiden um etwa 80 mal stabilere Bindungen und zeigen über einen weiteren pH-Bereich eine geringe Desorption.^[41] Der Ladungstransfer der Phosphonatgruppen ist abhängig davon, ob ein mono-, bi- oder tridentater Bindungsmodus vorliegt. Theoretische Rechnungen zeigen für die Ladungsinjektion an TiO₂ (Rutil und Anatas) die schnellsten Injektionszeiten für einen bidentaten Bindungsmodus (monodentates Phosphonat < bidentates Carboxylat < bidentates Phosphonat).^[176] Mehrere Beispiele symmetrischer und unsymmetrischer PDIs mit Phosphonsäureankern sind bekannt (Abbildung 36). Symmetrische PDIs mit Ethyl- und Methyl-Spacern wurden als wasserlösliche PDIs^[177-178] untersucht und zur Herstellung von Zirkonium-Phosphonat-Filmen^[179] und von magnetischen nickelbasierten metallorganischen Farbstoffen verwendet.^[180] In Verbindung mit Cobaltoxid (CoO_x) und Zinnoxid (SnO₂) wurden sie als Photokatalysator für die lichtinduzierte Wasseroxidation untersucht.^[181-182]

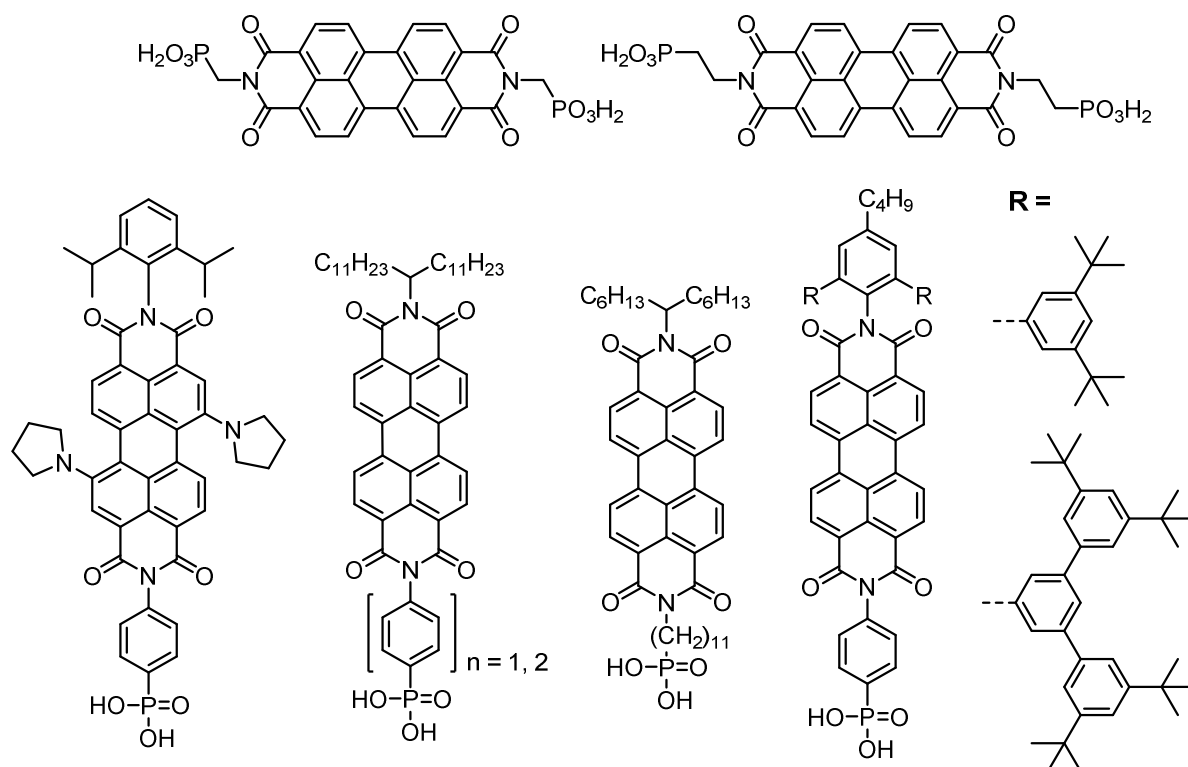
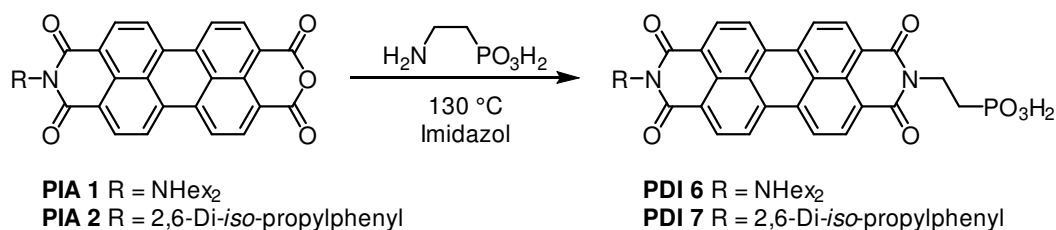


Abbildung 36: Bekannte Phosphonsäure-funktionalisierte PDIs.

Unsymmetrische PDIs fanden Beachtung als selbstorganisierende Monoschicht auf Aluminiumoxid in Feldeffekttransistoren.^[183] SAAVEDRA *et al.* untersuchten den Einfluss sterisch anspruchsvoller

löslichkeitsvermittelnder Imid-Substituenten auf Elektrontransferprozesse und das Aggregationsverhalten an Indiumzinnoxid-Grenzflächen.^[184-185] Sie stellten dabei fest, dass durch sterisch anspruchsvollere Imid-Reste die Aggregationstendenz der PDI-Moleküle an der Grenzfläche abnahm. Gleichzeitig sank jedoch auch die Elektronentransferrate, die sie mit einem verringerten intramolekularen Elektronenaustausch zwischen den PDI-Molekülen begründeten.

In dieser Arbeit wurden zwei Phosphonsäure-funktionalisierte PDIs mit je einem löslichkeitssteigernden *N*-Dihexylaminy- und einem *N*-Di-*iso*-propylphenyl-Substituenten ausgehend vom **PIA 1** und **PIA 2** hergestellt (Schema 23). Die Aufarbeitung erfolgte durch Fällen des Produkts als Imidazolium-Salz mit verdünnter Salzsäure (2 M) aus dem Reaktionsgemisch. Durch Deprotonierung in Natronlauge (2 M) und Ansäuern mit Salzsäure (2 M) wurde die freie PDI-Phosphonsäure erhalten. Während **PDI 7** auch mit einem großen Überschuss an Salzsäure gefällt werden kann, führt ein solcher beim zwitterionischen **PDI 6** zur Bildung eines löslichen Ammonium-PDIs.



Schema 23: Synthese unsymmetrisch Phosphonsäure-funktionalisierter PDIs.

Abbildung 37 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des *N*-Dihexylamino-substituierten PDIs. Wie für protonierte Amino-PDIs wird eine Verbreiterung der Signale der NCH₂-Protonen mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.42$ ppm beobachtet.

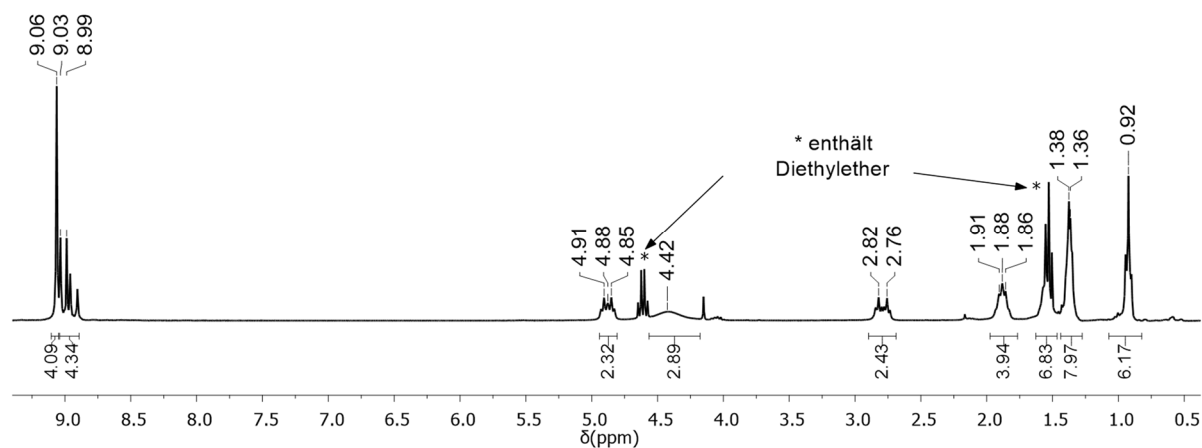
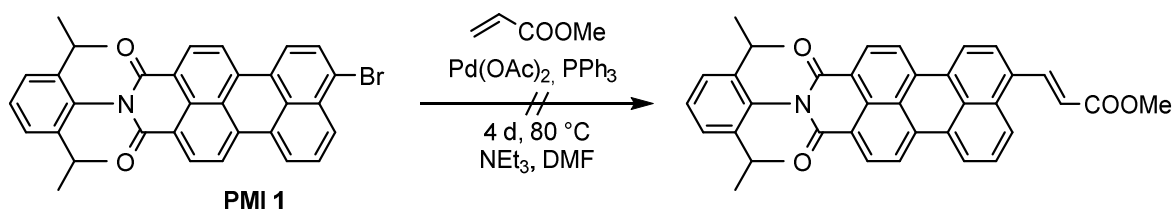


Abbildung 37: ¹H-NMR-Spektrum (*d*₁-TFA, 300 MHz, 300 K) von *N*-(Dihexylamino)-*N'*-(2-ethylphosphonsäure)perylendiimid **PDI 6**.

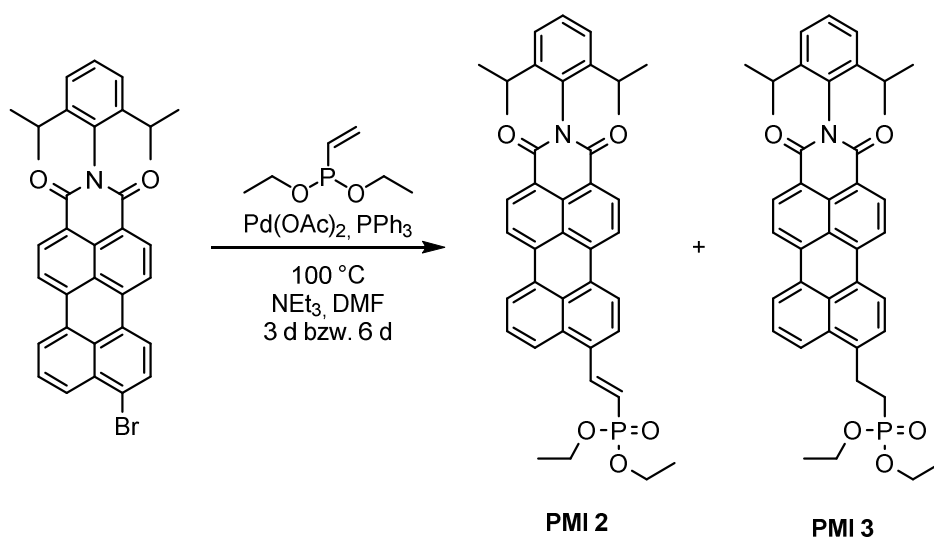
4.1.2 Perylenmonoimide mit Ankerfunktionen

Unter der Vielzahl veröffentlichter PMIs wurde bisher nur ein Beispiel eines vinyl-funktionalisierten PMIs berichtet, dessen Synthese über eine SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion gelang.^[119, 186] Im Rahmen dieser Arbeit sollten durch Einführung von Vinyl-Anker-Gruppen neue PMIs erhalten werden. Die Umsetzung von Methylacrylat mit **PMI 1**, dessen Synthese nach Literaturvorschrift^[187] erfolgte, führte unter MIZOROKI-HECK-Reaktionsbedingungen zu keiner Produktbildung (Schema 24).



Schema 24: Versuchte Synthese von PMI-Vinylacetat.

Die Umsetzung mit Vinyldiethylphosphonsäureester in einer Pd-katalysierten MIZOROKI-HECK-Reaktion führte hingegen zu einem Produktgemisch aus zwei PMI-Phosphonsäureestern mit Ethendiyl- (**PMI 2**) und Ethandiyl-Spacer (**PMI 3**). Nach drei Tagen bei 100 °C in DMF wurde das erwartete vinylfunktionalisierte **PMI 2** erhalten, während bei einer Reaktionszeit von sechs Tagen und sonst identischen Reaktionsbedingungen die Bildung eines Alkyl-Phosphonsäureesters **PMI 3** als Hauptprodukt beobachtet wurde (Schema 25).



Schema 25: Synthese von Vinyl- und Alkyl-Phosphonsäureester-Perylenimid.

Die Produkte wurden massenspektroskopisch identifiziert und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. **PMI 2** konnte nicht rein isoliert werden und enthielt **PMI 3** als Verunreinigung. Abbildung 38 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des durch Säulenchromatographie rein isolierten **PMI 3**. Die Zuordnung der Signale der aliphatischen Protonen erfolgte mittels COSY-NMR-Spektroskopie.

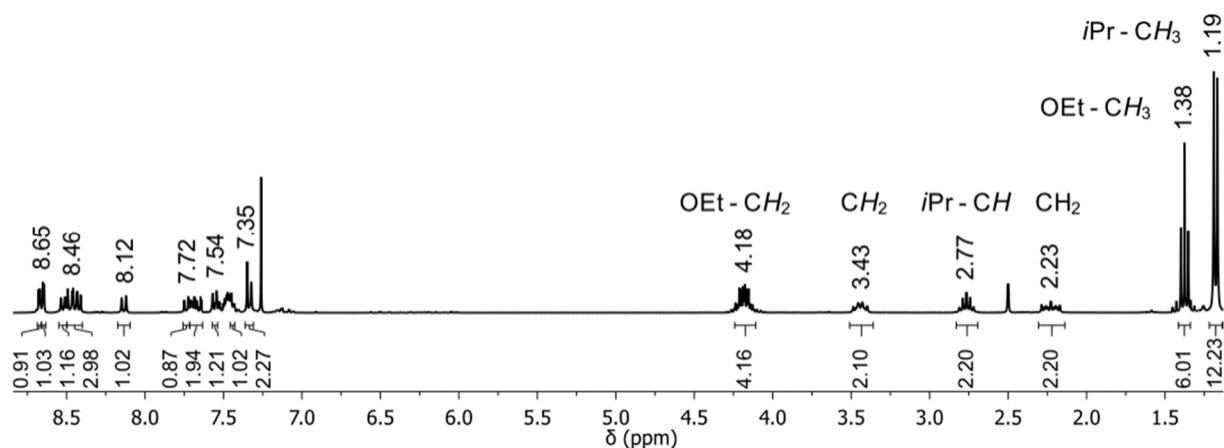
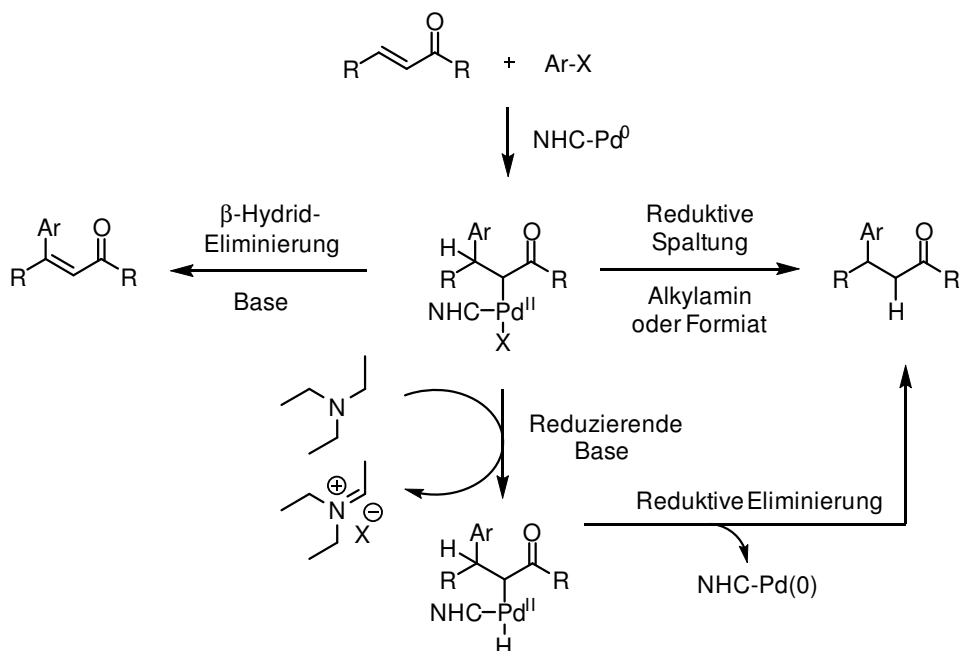


Abbildung 38: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) von PMI-Alkylphosphonat **PMI 3**.

Die unerwartete Reaktion zu **PMI 3** wird in der Literatur als konjugierte Addition oder als „reduktive HECK-Reaktion“ bezeichnet.^[188-192] Sie findet bei aktivierten, elektronenarmen Olefinen, in der Regel α,β-ungesättigten Carbonylen, unter reduktiven Reaktionsbedingungen durch Bildung von 1,4-MICHAEL-Additionsprodukten statt.^[189] CACCHI *et al.* zeigten, dass Formiate und Trialkylamine als Reduktionsmittel bei der konjugierten Addition wirken.^[188-190] Es wurde gezeigt, dass auch Vinylphosphonate in einer solchen Umsetzung als MICHAEL-Akzeptoren reagieren können.^[193-195] Die Umsetzung von Arylhalogeniden mit α,β-ungesättigten Carbonylen führt zur Bildung von alkylierten Arylen bzw. β-Arylketonen (Schema 26).^[196-198]

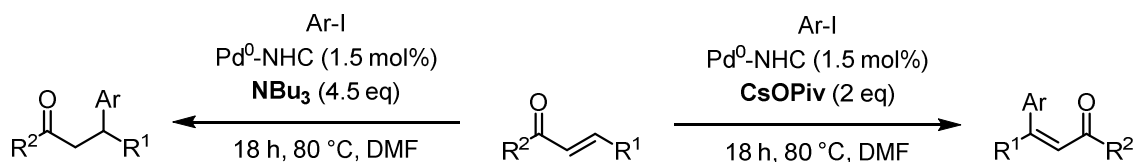


Schema 26: Pd-katalysierte Bildung des MIZOROKI-HECK-Produkts durch β-Hydrid-Eliminierung und des Additionsprodukts durch reduktive Eliminierung einer Pd-Spezies.^[199-201]

Hinweise auf den Verlauf der konjugierten Addition erhielten MINNAARD *et al.* durch mechanistische Studien.^[199-201] Sie zeigten, dass die Wahl der Base entscheidend für den Reaktionsverlauf ist. Während

Trialkylamine zu einer konjugierten Addition führen, gelang in Gegenwart von Alkoholaten die ausschließliche Bildung des HECK-Produkts (Schema 27).^[200]

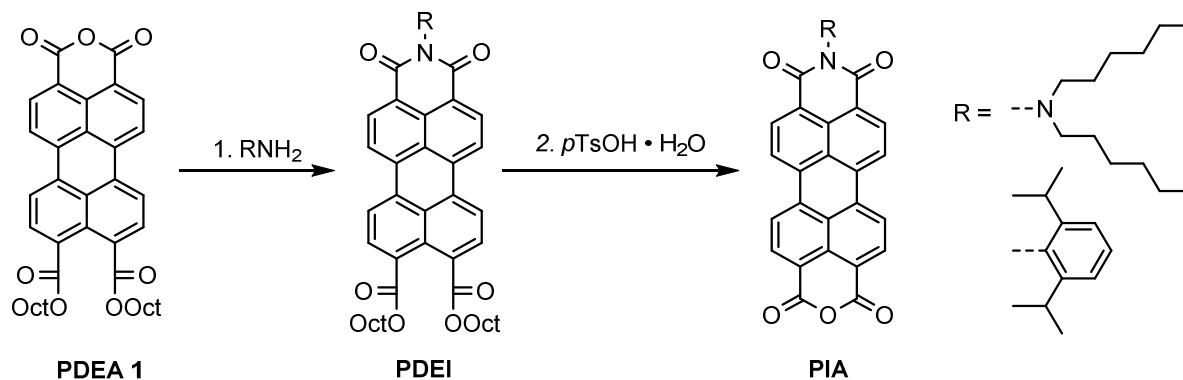
Bei der heterolytischen Pd-C-Bindungsspaltung wurde die Bildung einer Pd(II)/Iminium-Hydrid-Zwischenstufe postuliert, die durch eine oxidative Insertion von Pd in die CH-Bindung des Trialkylamins erfolgt. Die reduktive Eliminierung führt zur Bildung des Additionsprodukts.^[201]



Schema 27: Basenkontrollierte Selektivität der MIZOROKI-HECK-Reaktion an aktivierten Alkenen.

4.2 Selektive Reduktionen und Einführung nicht klassischer Ankergruppen

Die unsymmetrisch substituierten Perylene **PDEA 1**, **PIA**, und **PDEI** (Schema 28) sollten unter Ausnutzung der unterschiedlichen Reaktivitäten der Carbonylfunktionen chemoselektiv reduziert werden. Dazu erfolgte zunächst ihre Synthese ausgehend von Perylendiesteranhydrid, dessen Ausbeute im Vergleich zu Literaturvorschriften von 79% auf 97% gesteigert wurde.^[48]



Schema 28: Unsymmetrisch funktionalisierte Perylene.

Ziel war die Reduktion von Carbonylfunktionen zu einem Tetrahydropyranring. Aus diesem sollten durch ringöffnende Reduktion funktionalisierbare Benzylalkohol- und Carbonylgruppen zu erhalten. Abbildung 39 zeigt die Struktur der reduzierten Pyranoperylene mit löslichkeitssteigernden Imid- bzw. Diestergruppen und einem Tetrahydropyran als variablen Spacer, dessen Baueinheit [X] eine Einstellung der elektronischen Eigenschaften ermöglichen sollte.

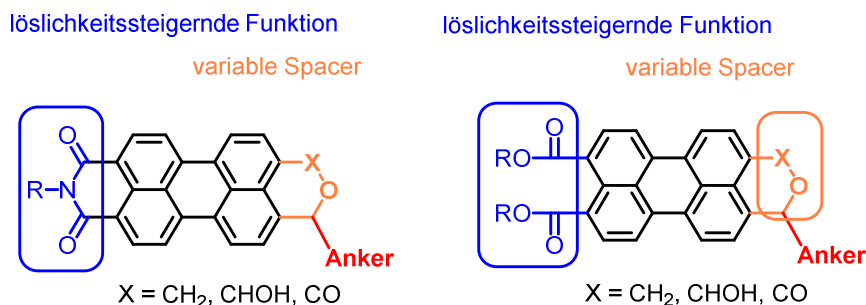


Abbildung 39: Struktur chemoselektiv reduzierter, mit Ankerfunktionen ausgestatteter Pyranoperylene.

4.2.1 Durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum Perylenlacton

Erste Versuche der chemoselektiven Reduktion wurden mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) durchgeführt. LAH gehört zu den stärkeren Reduktionsmitteln und ist in der Lage alle Carbonsäurederivate zu reduzieren (Abbildung 40).^[202] Deswegen ist der Einsatz von LAH als chemoselektives Reduktionsmittel an eine ausreichend unterschiedliche Reaktivität der vorliegenden Carbonyle und an einen stöchiometrischen Einsatz von LAH geknüpft.

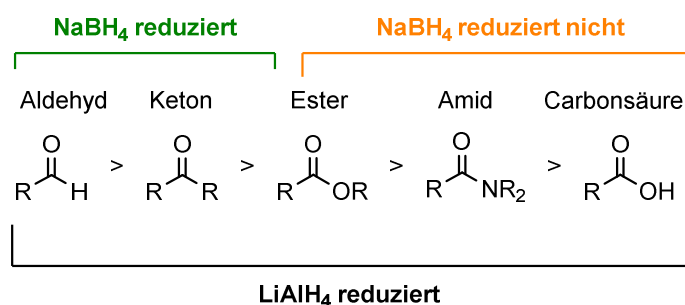
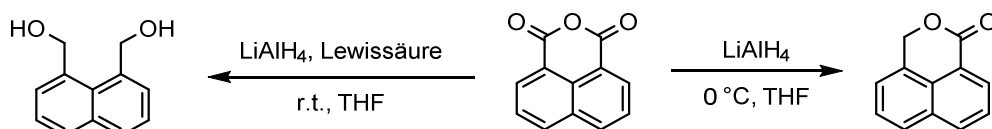


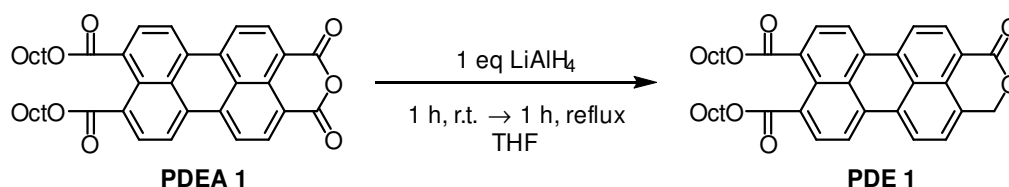
Abbildung 40: Reaktivität verschiedener Carbonyle und Vergleich der Chemoselektivität von Lithiumaluminiumhydrid und Natriumborhydrid. In Anlehnung an ^[203].

Die Reaktivität von LAH gegenüber Carbonsäureanhydriden wurde in der Literatur am Beispiel von Naphthalinanhydrid beschrieben.^[204] Während bei niedrigen Temperaturen in THF 1,8-Naphthalid (Naphthalin-Lacton) erhalten wird, führt der Zusatz einer Lewis-Säure (AlCl₃, ZnCl₂) zur Bildung von 1,8-Naphthalindimethanol (Schema 29).^[205]



Schema 29: Reduktion von Naphthalinanhydrid durch LAH.

Analog dazu wurde die Reduktion einer einzigen Carbonylfunktion durch Umsetzung von **PDEA 1** und **PIA 2** mit LAH erreicht. 2*H*-Tetrahydropyrano-2-on-perylen-dicarbonsäuredioctylester **PDE 1** wurde rein erhalten (Schema 30). Die Umsetzung von **PDEA 1** mit einem Äquivalent LAH in THF führte sowohl unter Rückfluss, bei Raumtemperatur als auch bei –30 °C zur Bildung von **PDE 1**.



Schema 30: Synthese von 2*H*-Tetrahydropyrano-2-on-perylendicarbonsäuredioctylester **PDE 1**.

Die höchste Ausbeute von 67% wurde durch Reaktion bei Raumtemperatur und anschließender Reaktion unter Rückfluss erhalten. Der genaue stöchiometrische Einsatz von LAH ist für eine selektive Produktbildung entscheidend. Umsetzungen mit mehr als zwei Äquivalenten LAH führten bei der Reduktion von **PDEA 1** und **PIA 1** und **PIA 2** zu Gemischen. Massenspektrometrisch wurde dabei die Reduktion von bis zu vier Carbonylkohlenstoffatomen beobachtet, was auf eine vollständige Reduktion der Diester- und Imid/Anhydrid-Funktionen hindeutet. Abbildung 41 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **PDE 1** mit dem Signal der Lacton- CH_2 -Protonen bei 5.8 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden drei Carbonyl-Signale beobachtet, die den Ester- und Lacton-Carbonyl-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden.^a

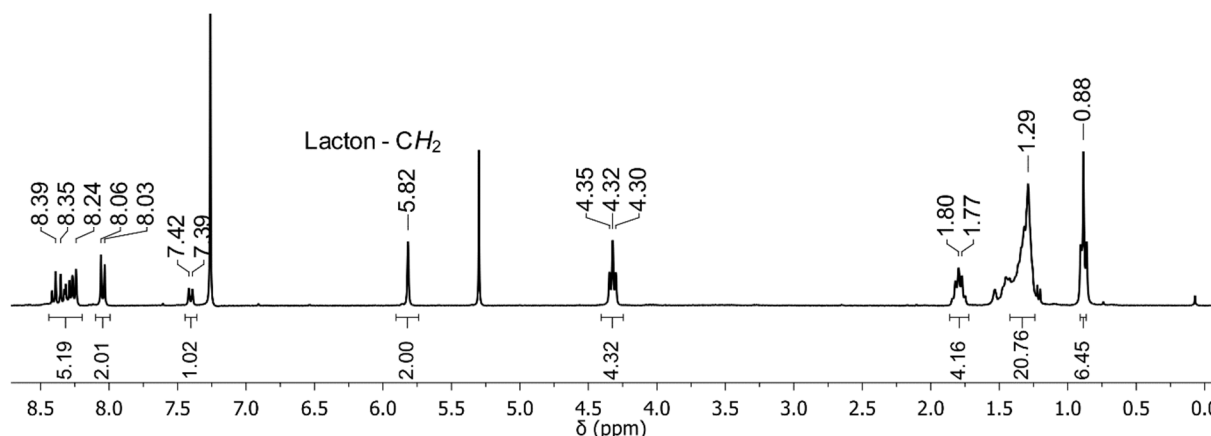
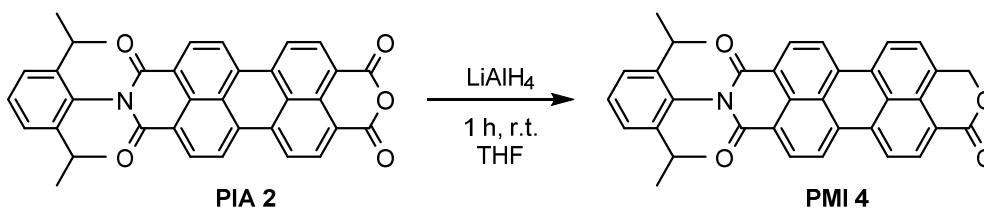


Abbildung 41: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) von **PDE 1**.

Durch Reduktion der Anhydridfunktion von **PIA 2** mit LAH wurde selektiv Perylenmonoimid-Lacton **PMI 4** erhalten (Schema 31) und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Mit einem Äquivalent LAH reagiert zuerst selektiv die elektronenärmere Anhydridfunktion, was durch die sterische Abschirmung der Imid-Carbonyle noch begünstigt wird.

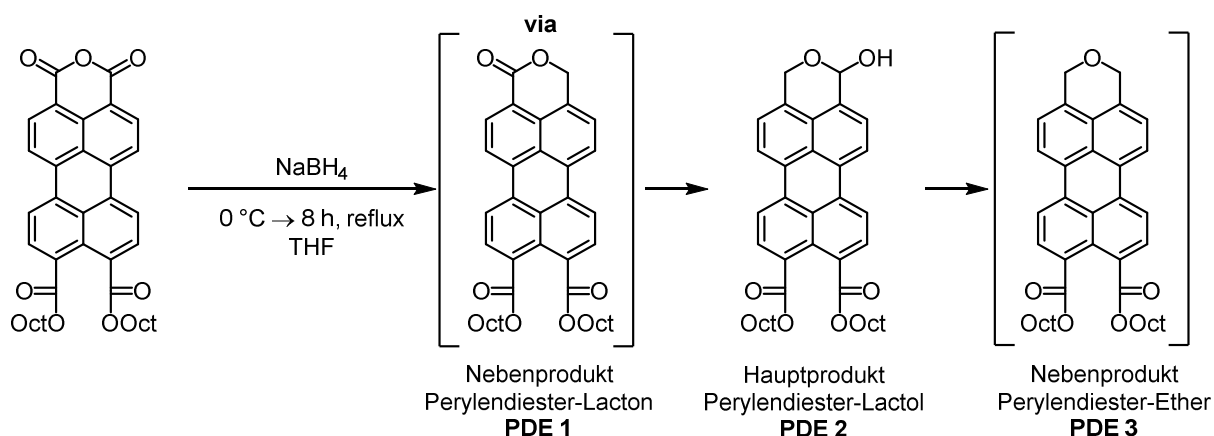
^a $\delta(^{13}\text{C}, \text{CO}) = 168.53, 168.47$ und 163.7 ppm.



Schema 31: Selektive Reduktion von *N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)peryleneimidanhydrid zu **PMI 4**.

4.2.2 Durch Reduktion mit Borhydriden zu Perylenlactol

Hydroborate wie Natriumborhydrid NaBH_4 sind weniger reaktiv als LAH. Natriumborhydrid reagierte nicht mit Perylentetraoctylester in THF unter Rückfluss, während **PDEA 1** zu verschiedenen reduzierten Pyranoperylendiestern reduziert wurde. Schema 32 zeigt die während der Reduktion schrittweise gebildeten, reduzierten Perylene, von denen 2*H*-Tetrahydropyrano-2-hydroxyperylen-dicarbonsäuredioctylester **PDE 2** als Hauptprodukt isoliert wurde. Eine vergleichbare Reduktion von Anhydriden zum Lactol wurde bereits für Naphthalinanhydrid berichtet.^[206]



Schema 32: Synthese von 2*H*-Tetrahydropyrano-2-hydroxyperylen-dicarbonsäuredioctylester **PDE 2**.

Tabelle 7 fasst die durchgeführten Reduktionen von **PDEA 1** mit Natriumborhydrid zusammen. Als Zwischenprodukt wurde stets die Bildung des Perylen-Lactons **PDE 1** beobachtet. Letzteres wurde durch Reaktion mit 2.6 Äquivalenten Natriumborhydrid nach zwei Stunden bei Raumtemperatur gezielt erhalten, ohne dass eine Folgereaktion zum Perylen-Lactol **PDE 2** beobachtet werden konnte. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert und die Reaktion wurde nach vollständiger Umsetzung von **PDE 1** aufgearbeitet, um eine Folgereaktion zum 2*H*-Tetrahydropyranoperylendiester **PDE 3** zu minimieren. Die höchste Ausbeute mit 61% wurde mit acht Äquivalenten Natriumborhydrid nach sechs Stunden unter Rückfluss erhalten. **PDE 2** wurde vom **PDE 1** säulenchromatographisch abgetrennt. Bei einem größeren Ansatz wurde die Bildung eines Produktgemisches beobachtet, was auf eine unselektivere Reaktion hindeutet.

Tabelle 7: Reduktion von **PDEA 1** mit Natriumborhydrid in THF.

#	Ansatzgröße [mmol]	NaBH ₄ [eq]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
1	0.1	2.6	2 h, r.t.	n. b. ^a
2	0.2	2.5	3 h, reflux → 18 h, r.t.	Produktgemisch ^b
3	1.0	4.7	2 d, r.t. → 6 h, reflux	49%
4	0.3	6.0	18 h, r.t. → 8 h, reflux	45%
5	0.2	8.0	6 h, reflux	61%
6	0.2	8.0	2 d, r.t. → 10 h, reflux	52%
7	4.7	8.0	15 h, r.t. → 8 h, reflux	Produktgemisch ^c

^a Nur **PDE 1** wurde gebildet.

^b 1:1 Produktgemisch bestehend aus **PDE 1** und **PDE 2** wurde nicht aufgetrennt.

^c Produktgemisch bestehend aus **PDE 1**, **PDE 2** und **PDE 3** wurde nicht aufgetrennt.

Anhand der chemischen Verschiebung der Signale der Tetrahydropyran-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum können die reduzierten Perylene in einem Produktgemisch identifiziert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum von **PDE 2** in Abbildung 42 zeigt zwei Dublettsignale der diastereotopen Protonen mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.3$ ppm und $\delta = 4.9$ ppm und einer Kopplungskonstante von $^2J = 15.1$ Hz der geminalen Protonen. Diese resultiert aus einem Stereozentrum am acetalischen Kohlenstoffatom. Die Zuordnung der Protonensignale stimmt mit den für Naphthalin-Lactol berichteten Werten überein.^[206]

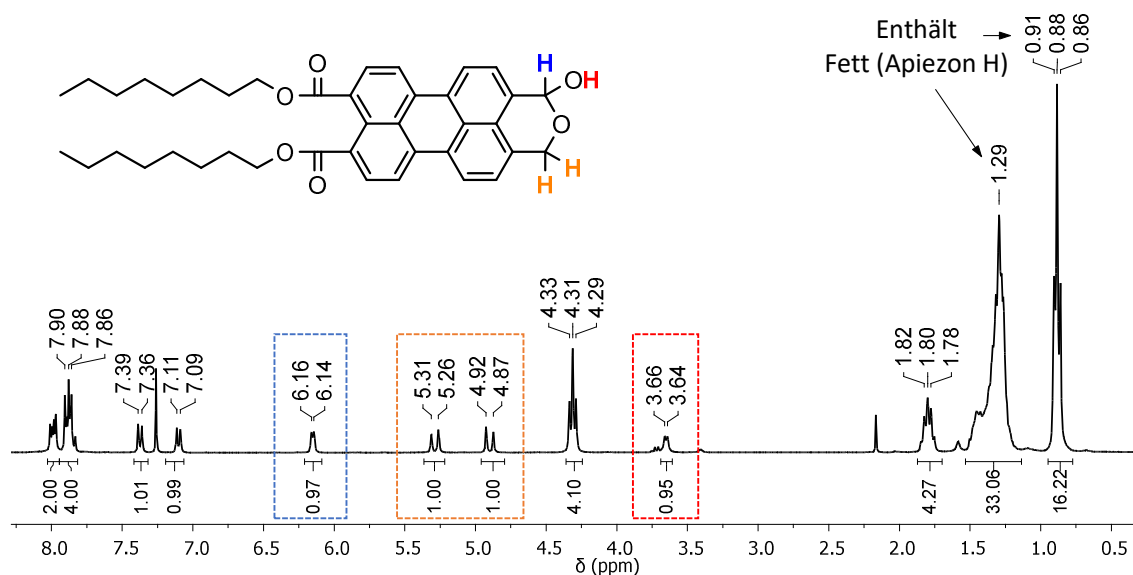
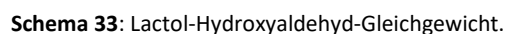


Abbildung 42: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) von **PDE 2**.

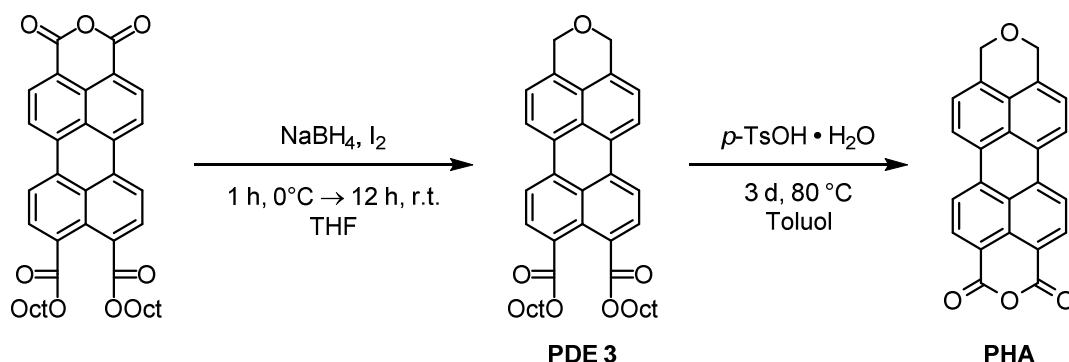
Für Lactole wird in der Regel ein Gleichgewicht zwischen der Lactol- und der Hydroxyaldehyd-Form beobachtet (Schema 33). Im Falle von **PDE 2** wird ausschließlich die zyklische Lactolform im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet, die wie bei Naphthalin-Lactol auf die hohe Stabilität des Sechsrings zurückgeführt wird.^[207]



Chemical reaction scheme showing the reduction of a phthalate derivative. The starting material is a phthalate derivative with two octyloxy (OctO) groups and two carbonyl groups. It reacts with 5.2 eq KBH_4 in THF/DCM at reflux for 12 h. The product is a phthalate derivative where one carbonyl group has been reduced to a primary alcohol group, and the other carbonyl group remains unchanged.

Die Umsetzung von *N*-Dihexylamino-PDEI nach einer literaturbekannten^[208] chemoselektiven Reduktion von Estern mit drei Äquivalenten LiBH₄ in Gegenwart von Methanol führte nicht zur erwarteten Reduktion der Ester zu Alkoholen, sondern zur Reduktion der Imid-Carbonyle.

Boran BH_3 ist dafür bekannt Carbonsäuren in Gegenwart von Estern zu reduzieren.^[202] Es wird in der Regel nicht gasförmig, sondern als etherische Lösung, d. h. als Etherat verwendet und kann *in situ* aus Borhydriden erzeugt werden. Durch Umsetzung von **PDEA 1** mit Boran wurde Tetrahydropyranoperylendicarbonsäuredioctylester **PDE 3** erhalten (Schema 35). Die Produktbildung erfolgt sowohl mit Boran in THF als auch mit aus Natriumborhydrid und Iod *in situ* generiertem Boran. Die Reaktion unter letzteren Bedingungen lieferte die höheren Ausbeuten (Tabelle 8). Durch Hydrolyse mit *para*-Toluolsulfonsäure-Hydrat wurde Tetrahydropyranoperylenanhydrid **PHA** erhalten – ein Baustein für die Synthese unsymmetrischer Perylene.



Schema 35: Synthese von **PDE 3** und **PHA**.

Tabelle 8: Mit Boranen durchgeführte Reduktionen von Perylendiesteranhydrid **PDEA 1**.

#	Ansatzgröße [mmol]	Boran [eq]	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
1	0.2	BH ₃ in THF [4]	8 h, reflux	55% ^a
2	0.2	NaBH ₄ /I ₂ [8/2]	12 h, r.t.	91% ^b
3	2.8	NaBH ₄ /I ₂ [6/3]	14 h, r.t.	90% ^b

^a **PDE 1** und **PDE 2** als Nebenprodukte beobachtet.

^b **PDE 2** in Spuren enthalten.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **PDE 3** zeigt ein symmetrisches Signalmuster der aromatischen Protonen und ein Singulett der Tetrahydropyran-Protonen mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.04$ ppm (Abbildung 43).

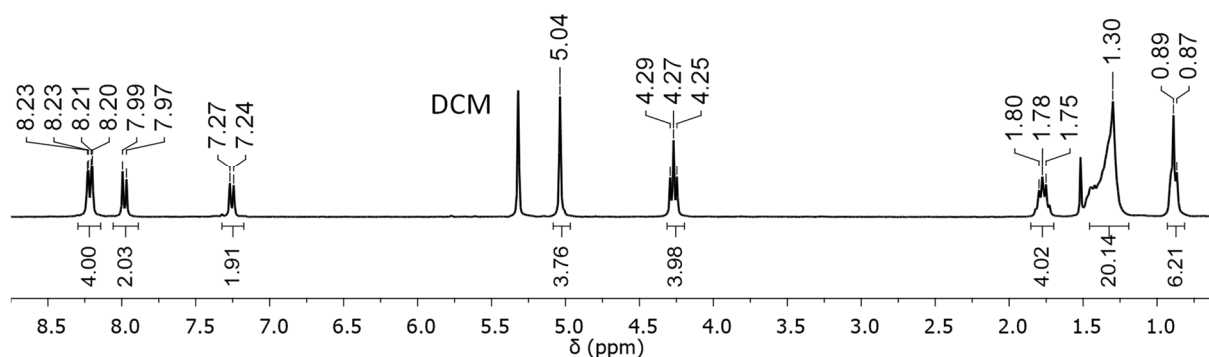
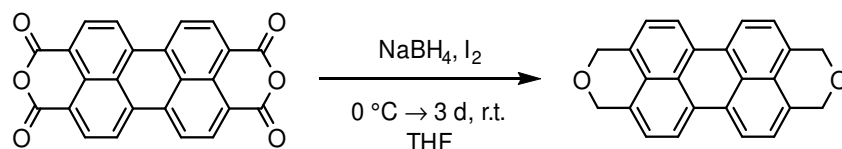


Abbildung 43: ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, 300 MHz, 300 K) von **PDE 3**.

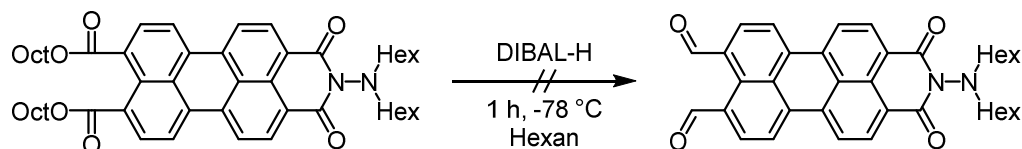
Durch Reduktion von PTCDA mit *in situ* erzeugtem Boran wurde Bis(tetrahydropyrano)perylene in einer einstufigen Reaktion mit einer Ausbeute von 9% erhalten, dessen Synthese 2018 erstmalig auf einem alternativen Syntheseweg durchgeführt wurde.^[54] Die berichtete zweistufige Synthese erfolgte ausgehend von Perylentetrabenzylester, das durch Di-*iso*-butylaluminiumhydrid (DIBAL-H) bei –78 °C zum Tetraol reduziert säuere-katalysiert in das Bis(tetrahydropyrano)perylene überführt wird (87% Ausbeute).



Schema 36: Synthese von Bis(tetrahydropyrano)perylene.

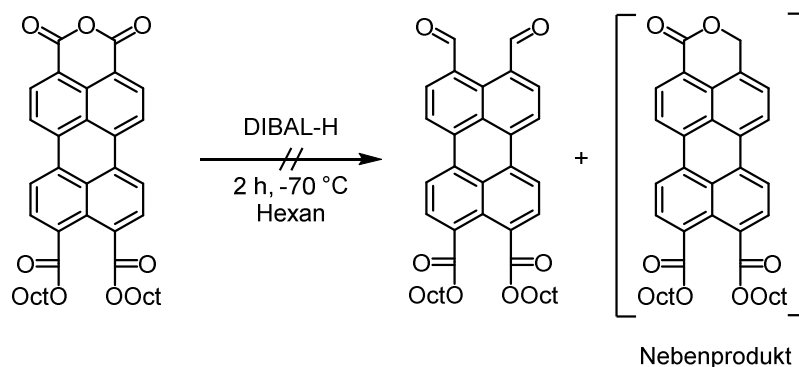
Durch DIBAL-H können Ester bei tiefen Temperaturen auch selektiv zu Aldehyden reduziert werden.^[209] Erste Versuche zur chemoselektiven Reduktion wurden ausgehend von *N*-Dihexylamino-PDEI durchgeführt, um die Diesterfunktionen mit DIBAL-H selektiv zu Aldehyden zu reduzieren (Schema 37). Die Umsetzung mit DIBAL-H führte zur Reduktion der Imid-Funktion und zum Abspaltung der Hexylketten, wie NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch beobachtet wurde. Das Imid

ist elektronenreicher und für eine Reaktion mit elektrophilem DIBAL-H zugänglicher als die Ester-Carbonyle.



Schema 37: Versuchte Reduktion von PDEI durch DIBAL-H.

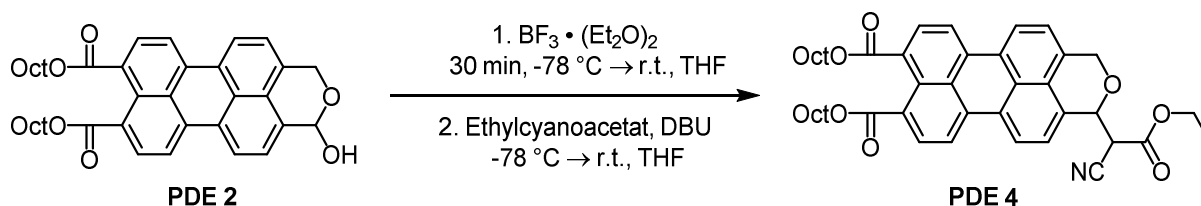
Die Umsetzung von Perylendiesteranhydrid mit DIBAL-H führte nur zu einem geringen Umsatz und zur Bildung des Lactons. Es wurde keine Umsetzung der Esterfunktionen beobachtet (Schema 38). Eine selektive Reduktion der Esterfunktionen in Gegenwart von Imid- oder Anhydridgruppen ist bisher nicht zugänglich gewesen.



Schema 38: Versuchte Reduktion von PDEA mit DIBAL-H.

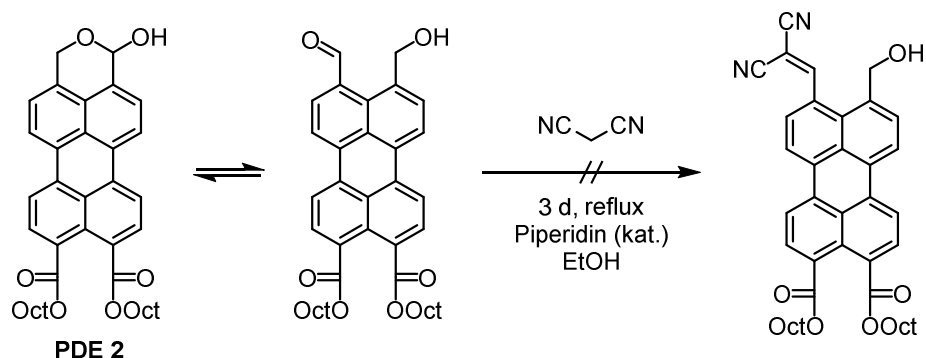
4.2.4 Anker-Funktionalisierung des Perylenlactols

Perylen-Lactol **PDE 2** wurde durch Einführung einer Cyanoacrylsäureester-Funktion am acetalischen Kohlenstoffatom mit einer geschützten Ankerfunktion ausgestattet (Schema 39), die unter sauren Bedingungen in das entsprechende Cyanoacrylsäure-Perylen überführt werden kann. Dazu wurde **PDE 2** zunächst mit Bortrifluorid-Diethyletherat zur Aktivierung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt und *in situ* ein Hydropyrylium-Kation erzeugt.^[210] Dieses wurde mit *CH*-acidem, nukleophilem Ethylcyanoacetat in Gegenwart von DBU umgesetzt. Das Produkt **PDE 4** wurde als Diastereoisomerengemisch in 70% Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhalten und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert.



Schema 39: Synthese von Perylenpyrano-2-(cyanoessigsäureethylester)dicarbonsäuredioctylester **PDE 4**.

Um die möglicherweise in Spuren vorhandene Hydroxyaldehyd-Form von **PDE 2** aus einem Gleichgewicht chemisch abzufangen, wurde Perylen-Lactol in einer KNOEVENAGEL-Reaktion mit Malosäuredinitril umgesetzt. Es wurde kein Umsatz beobachtet, was ein weiterer Hinweis dafür ist, dass das Gleichgewicht vollständig auf der Seite der Lactol-Form liegt.



Schema 40: Umsetzung von **PDE 2** mit Malonsäuredinitril.

4.2.5 Spektroskopische Eigenschaften

Abbildung 44 zeigt die Absorptions- und Fluorenspektren der Pyranoperylendiester **PDE 2 - PDE 4**. Im Vergleich zum nicht-hydrierten **PDEA 1** sind die Absorptions- und Fluoreszenzmaxima um etwa 30 bis 40 nm blauverschoben, da die Reduktion der Carbonylfunktionen mit einer Abnahme des Dipolmoments verbunden ist. Alle reduzierten Verbindungen zeichnen sich durch ein Absorptionsmaximum bei etwa 470 nm und ein Emissionsmaximum bei 500 nm aus. Der geringe Unterschied der optischen Eigenschaften der reduzierten Substituenten spricht für eine geringe elektronische Wechselwirkung des aromatischen Gerüsts mit den Substituenten des Pyranrings.

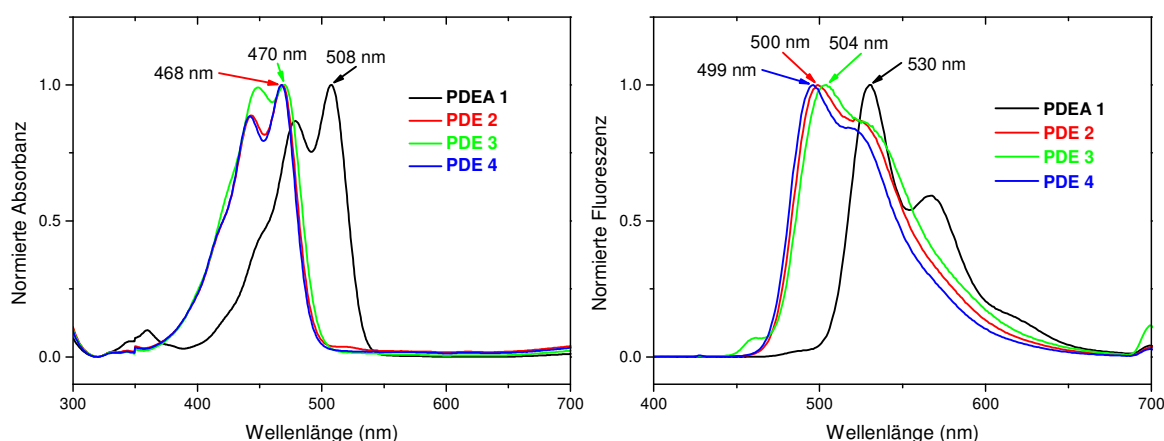


Abbildung 44: Normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) von **PDE 2 - PDE 4** und **PDEA 1** in DCM.

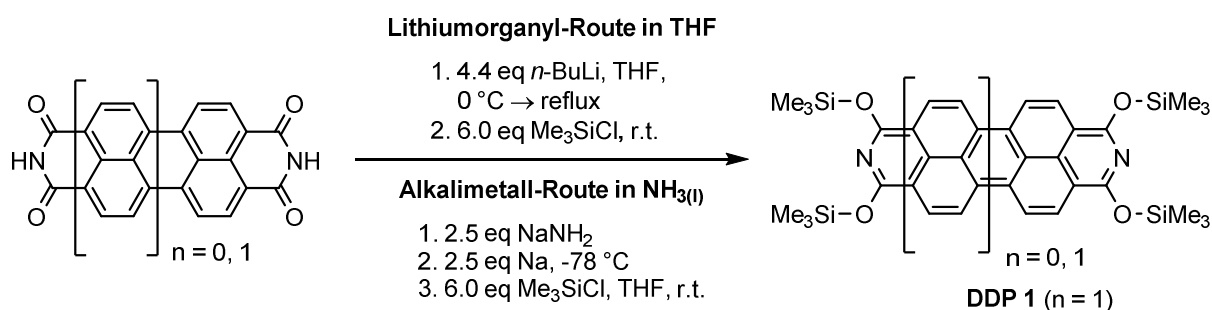
Zusammenfassend wurden klassische Perylenimide mit Thiol- und Phosphonat-Ankerfunktionen hergestellt. Weiterhin wurden durch chemoselektive Reduktion von Perylenanhydriden AB-Typ Tetrahydropyranoperylene erhalten, die durch die Einführung von Cyanoacrylsäureester-Anker funktionalisiert wurden.

5 *alpha*-Funktionalisierte 2,9-Diazadibenzoperylene und Dibenzoperylene

5.1 Tetrasilylether-2,9-Diazadibenzoperylen

Perylendiimide (PDIs) haben sich in den letzten drei Jahrzehnten neben Phthalocyaninen als eine der wichtigsten Farbstoffklassen und als polyaromatisches Modellsystem für photophysikalische und elektrochemische Untersuchungen etabliert. Die Substitutionsmöglichkeiten der aromatischen Peripherie ermöglichen eine Kontrolle der vielseitigen elektronischen, optischen und strukturellen Eigenschaften für Anwendungen in der organischen Elektronik.^[9] Deshalb sind auf Perylenimiden basierende Polyaromaten mit modifizierbaren Substituenten am aromatischen Gerüst lohnenswerte Syntheseeziele.

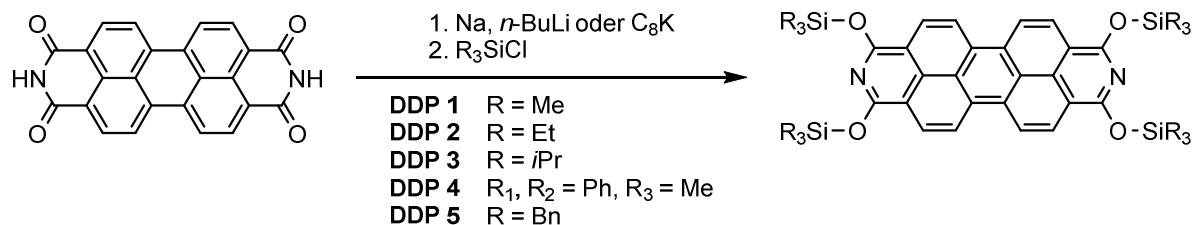
Im Rahmen dieser Arbeit wurden 1,3,8,10-tetrafunktionalisierte, auch als *alpha*-funktionalisiert bezeichnete 2,9-Diazadibenzoperylene (DDPs) untersucht. Die Synthese von 1,3,8,10-Tetrakis-(trimethylsilyloxy)-2,9-diazadibenzoperylen **DDP 1** wurde erstmalig in einer Patentschrift durch SACHDEV beschrieben.^[126] Die Synthese erfolgte dabei auf zwei Wegen: über die Reduktion von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid (PTCDI) mit *n*-BuLi in THF (Lithiumorganyl-Route) oder mit Natrium und Natriumamid in flüssigem Ammoniak bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Alkalimetall-Route) (Schema 41). Die Alkalimetall-Route wird zur Synthese von Diazapyren durch Reduktion von Naphthalintetracarbonsäurediimid (NTCDI) vorgeschlagen. Für **DDP 1** wird über die Lithiumorganyl-Route eine Ausbeute von 57% berichtet. Bei beiden Reaktionen handelt es sich um eine funktionalisierende reduktive Aromatisierung von PTCDI. Eine ähnliche Strategie wurde jüngst für die Funktionalisierung von NTCDI berichtet.^[211]



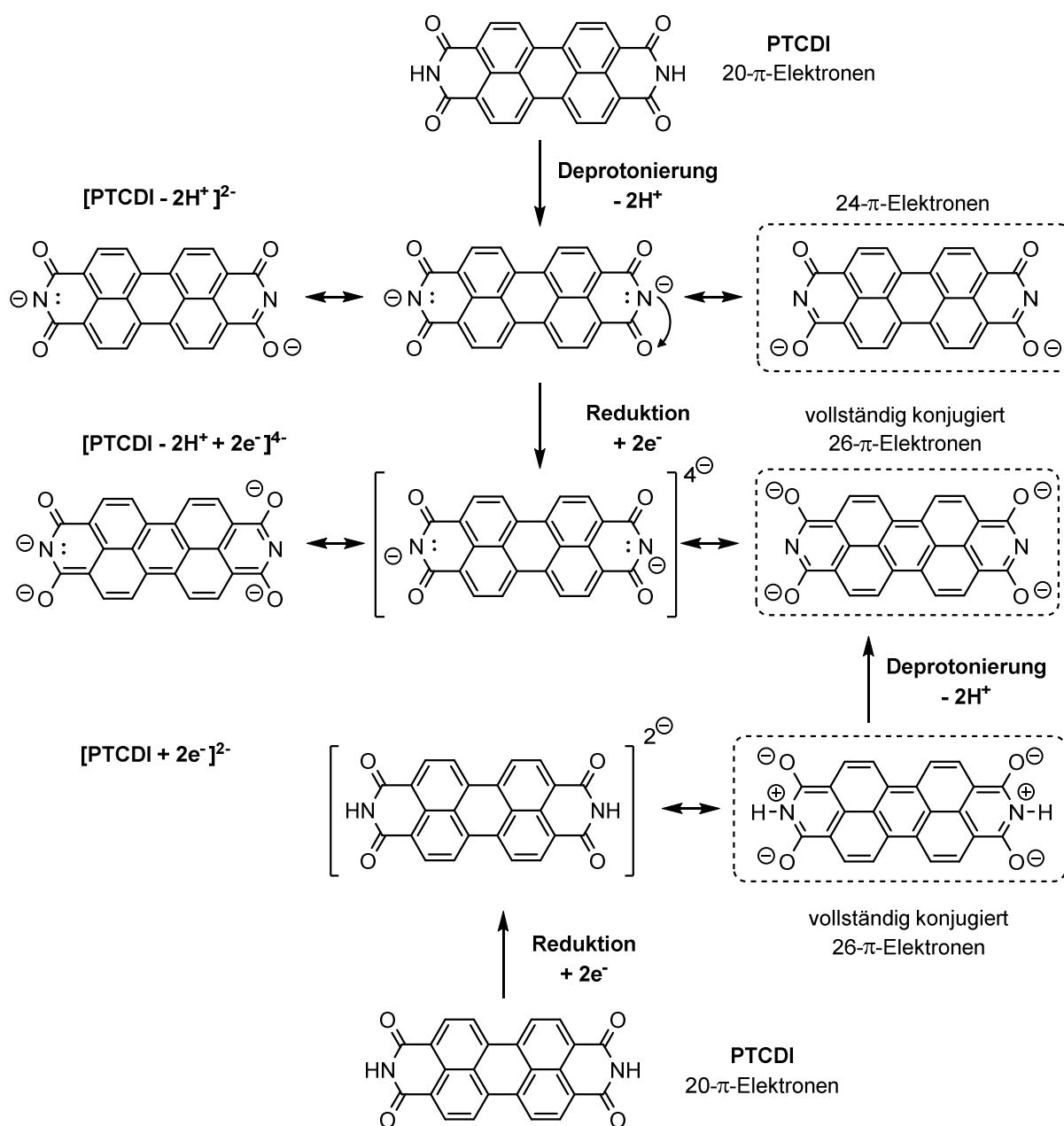
Schema 41: Lithiumorganyl- und Alkalimetall-Routen zu Diazopyren und Diazadibenzoperylen nach SACHDEV.^[126]

An diese Erkenntnisse anknüpfend wurden in dieser Arbeit weitere DDPs synthetisiert. Schema 42 zeigt die hierbei verfolgte, erarbeitete allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von DDP-Tetra-

silylethern **DDP 1 - DDP 5** der Form $\text{DDP}(\text{OSiR}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$). Kommerziell erhältliches, getrocknetes PTCDI wird in einer Eintopfsynthese durch Reduktionsmittel in ein schwerlösliches PTCDI-Anion überführt. Das so erhaltene Alkalimetallsalz (Li , Na oder K) wird isoliert oder *in situ* durch den Zusatz von Silylchloriden in eine geschützte, lösliche und lagerstabile Form des reduzierten PTCDI überführt.



Schema 42: Eintopfsynthese von **DDP 1 - DDP 5** durch Reduktion und Silylierung von PTCDI.



Schema 43: Mesomere Grenzstrukturen des deprotonierten PTCDI und des reduzierten PTCDI-Tetraanions.

Die Antwort auf die Fragestellung, ob zuerst die Reduktion oder die Deprotonierung von PTCDI stattfindet, kann zu Optimierung der Reaktionsführung beitragen. Schema 43 zeigt beide möglichen Reaktionsfolgen. Ausgehend von PTCDI kann zunächst eine Deprotonierung erfolgen, bei der eine Lokalisierung der negativen Ladung an den Stickstoff- oder Sauerstoffatomen stattfindet. Im zweiten Schritt führt eine Zwei-Elektronen-Reduktion zur Bildung eines konjugierten [PTCDI – 2H⁺ + 2e⁻]-Tetraanions. In der umgekehrten Reaktionsfolge erfolgt zunächst die Reduktion des PTCDIs und durch Ladungsumverteilung die Bildung eines zwitterionischen, vollständig konjugierten PTCDI-Dianions. Im Folgeschritt erfolgt die Deprotonierung der Pyridin-Stickstoffatome und die Bildung des Tetraanions. Hinweise auf die zweite Reaktionsfolge wurden durch Arbeiten von RYBTCHINSKI *et al.* erhalten.

Sie zeigten, dass durch Natriumdithionit Na₂S₂O₄ reduzierte PDIs in Wasser stabile Dianionen bilden.^[212-213] Die hohe Stabilität von PDI-Dianionen resultiert aus einer weitreichenden Elektronen-delokalisierung und einem ausgeprägten aromatischen Charakter des Dianions, der mittels spektroskopischen und theoretischen Untersuchungen belegt wird. Anhand von DFT-Rechnungen an PTCDI zeigten sie darüber hinaus, dass eine Zwei-Elektronen-Reduktion zu einer Abnahme der Aromatizität innerhalb der beiden Naphthalineinheiten führt. Gleichzeitig zeigt der im PTCDI zentrale anti-aromatische Ring im PDI-Dianion eine ausgeprägte Aromatizität. Beide nichtaromatischen Imid-Ringe werden ebenfalls aromatischer, so dass in der Summe eine geringe Zunahme der Aromatizität und damit eine geringe strukturelle Änderung am PDI erfolgt. Eine Ladungslokalisierung der beiden zusätzlichen Elektronen findet an den Sauerstoffatomen und den peripheren Kohlenstoffatomen der Naphthalineinheiten statt. Sie zeigten auch, dass eine Protonierung der Sauerstoffatome energetisch ungünstig ist und dass PDI-Dianionen in Wasser deprotoniert verbleiben. Eine derartig hohe Stabilität der PTCDI-Dianionen in Folge der Aromatisierung legt nahe, dass eine Reduktion von PTCDI im ersten und die Deprotonierung in einem parallelen oder zweiten Schritt erfolgt. Im Verlauf der Arbeit wird der Einfluss von Reduktionsmitteln und Basen auf PTCDI untersucht, um weitere Hinweise auf den genauen Verlauf der Reaktion zu erhalten.

Im Anschluss an die Reduktion und Deprotonierung von PTCDI wurde durch Umsetzung des reduzierten PTCDI-Tetraanions mit Silylchloriden selektiv das *O*-Silylierungsprodukt erhalten. Die symmetrischen Tetrasilyloxy-DDPs werden an zwei Dublettsignalen der aromatischen Protonen mit einer chemischen Verschiebung zwischen 8.3 ppm und 8.8 ppm im ¹H-NMR-Spektrum identifiziert. Für **DDP 1** und **DDP 3** wurde die *O*-Silylierung zusätzlich durch Kristallstrukturen belegt.

Die Lithiumorganyl-Route wurde im Rahmen dieser Arbeit im 2 g-Maßstab nachvollzogen. Sie erfordert im Reduktionsschritt eine Reaktionstemperatur von 50 °C, die zu einer teilweisen Etherspaltung von THF durch *n*-BuLi führt. Wird dagegen in einer weiterentwickelten Synthesevariante die Reaktionstemperatur für zwei Stunden auf höchstens Raumtemperatur erhöht, kann der

Zersetzung von THF vorgebeugt werden. Um eine zeitaufwendige Umkristallisation zur Entfernung polymerer Nebenprodukte zu vermeiden, ist eine Synthese von **DDP 1** ohne Bildung von PolyTHF wünschenswert, insbesondere wenn größere Mengen hergestellt werden sollen. Die Alkalimetall-Route umgeht die Bildung von PolyTHF. Sie eignet sich aber durch den Einsatz von Ammoniak als Lösungsmittel, die tiefen Reaktionstemperaturen und eine zweistufigen Deprotonierung und Reduktion nur eingeschränkt für eine skalierbare Produktgewinnung. Im Vordergrund dieser Arbeit steht deshalb ein einfacher und skalierbarer Zugang zu DDPs, die Erforschung der reduktiven Aromatisierung und *alpha*-Funktionalisierung und das Tuning der Eigenschaften dieser vielseitigen organischen Funktionsmoleküle.

5.1.1 Syntheseoptimierung von Tetrasilylether-2,9-Diazadibenzoperylenen

Eine einfache und skalierbare Synthese von **DDP 1** sollte es ermöglichen, letzteres in einer ausreichenden Menge als Edukt für weiterführende Funktionalisierungen zu gewinnen. Um eine solche Synthese zu entwickeln, wurden Optimierungen der in Tabelle 9 zusammengefassten Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Elementares Natrium wird auf Grund seines niedrigen Preises^a als Reduktionsmittel eingesetzt. Als Lösungsmittel wurden THF, Diglyme und Tetraglyme untersucht. Tetraglyme liefert wie Diglyme das Produkt in einer Ausbeute von über 50%, wurde aber auf Grund der höheren Siedetemperatur, die das Entfernen des Lösungsmittels bei der Aufarbeitung erschwert, nicht weiterverwendet. Die Umsetzungen in THF lieferten geringere Ausbeuten. Diglyme hat sich auf Grund seines hohen Siedepunkts und einer relativ einfachen Abtrennung des Lösungsmittels bei der Synthese von **DDP 1** bewährt. Es zeigte sich, dass Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer während des Reduktionsschritts entscheidend für die Ausbeute sind. Bei einer Reaktionstemperatur von mindestens 120 °C und einer Reaktionsdauer von etwa vier bis sechs Stunden in Tetraglyme und Diglyme werden die höchsten Ausbeuten erzielt. Bei 120 °C liegt Natrium geschmolzen vor (Schmelzpunkt 98 °C). Berücksichtigt man, dass beide Edukte, PTCDI und Natrium, heterogen vorliegen und die Reaktion nur an der Oberfläche der Reaktionspartner stattfindet, führt das Schmelzen des Natriums zur Vergrößerung der reaktiven Oberfläche und Beschleunigung der Reaktion. Die Reduktion ist der kritische Schritt der Reaktionskaskade zum Produkt. Unabhängig von der Reaktionstemperatur ist die Silylierung mit Trimethylsilylchlorid Me₃SiCl bei Raumtemperatur oder auch bei 180 °C erfolgreich. Bereits bei Zugabe von Me₃SiCl bildet sich innerhalb weniger Augenblicke aus der schwarzen PTCDI-Alkalisalz-Suspension eine grüne Reaktionslösung mit einer intensiv tannengrünen Fluoreszenz.

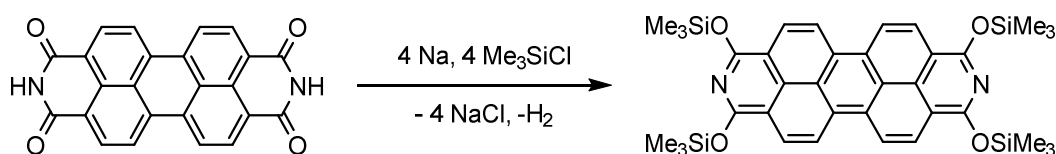
^aElementares Natrium kostet 2 €/mol, *n*-BuLi etwa 40 €/mol. Quelle: SIGMA ALDRICH, Stand: 14. 11. 2017.

Tabelle 9: Syntheseeoptimierungen zu **DDP 1**. Wenn nicht anders angegeben, wurde die Reaktion in Diglyme durchgeführt. Die Ansatzgröße bezieht sich auf die Stoffmenge des eingesetzten PTCDI.

#	[mmol]	Reaktionsbedingungen	Anmerkung	Ergebnis
1	13.0	1. 4 eq Na, 4 h, 160 °C 2. 6 eq Me ₃ SiCl, 18 h, r.t.	In Tetraglyme	53%
2	19.3	1. 4.4 eq Na, 1 h, 80 °C 2. 24 h, 120 °C 3. 6 eq Me ₃ SiCl, 24 h, r.t.		35%
3	24.0	1. 4.4 eq Na, 2 h, 180 °C → 3 d, r.t. 2. 6 eq Me ₃ SiCl, 20 h, r.t. → 2 h, 120 °C → 1 h, 160 °C		37%
4	20.1	1. 4.6 eq Na, 9 h, 160 °C → 18 h, r.t. 2. 6 eq Me ₃ SiCl, 6 h, 160 °C → 3 d, r.t.	Nicht getrocknetes Me ₃ SiCl verwendet	31%
5	0.6	4.4 eq Na, 6 eq Me₃SiCl, 8 h, 180 °C	Eintopfsynthese	51%
6	12.8	1. 4 eq Na, 3 h, 80 °C → 3 h, 180 °C 2. 6 eq Me ₃ SiCl, 8 d, 80 °C	0.1 eq Naphthalin	49%
7 ^a	34.7	1. 4 eq Na, 9 h, 80 °C 2. 6 eq Me ₃ SiCl, 3 h, r.t. → 8 h, 180 °C	0.1 eq Naphthalin	11%
8	10.2	1. 6 eq Na, 3 h, 180 °C 2. 7 eq Me ₃ SiCl, 6 d, r.t.	0.1 eq Naphthalin	16%
9	5.1	1. 2 eq Na, 6 h, 160 °C 2. 6 eq Me ₃ SiCl, 1 d, r.t. → 12 h, 180 °C		13%
10	182.7	1. 4.4 eq Na, 6 h, 160 °C 2. 6 eq Me₃SiCl portionsweise, 4 d, r.t. → 9 h, 160 °C	Optimierte Reaktionsbedingungen	55% 68.6 g
11	5.3	1. 4.5 eq Na, 4 h, 80 °C 2. 6 eq Me ₃ SiCl, 18 h, r.t.	In THF	n. b.
12	9.0 g	1. 4.4 eq Na, 18 h r.t. → 8 h, 180 °C 2. 5 eq Me ₃ SiCl, 8 h, 180 °C	Blaugrüne Reaktionslösung	Kein Produkt
13	0.9	7.8 eq Na, 10 eq Me ₃ SiCl, 6 h, r.t.	Eintopfsynthese	Kein Produkt
14	1.6	1. 5 eq C ₈ K, 2 h, 80 °C 2. 6 eq Me ₃ SiCl, 1 h, 80 °C → 2 h, r.t.	In THF	55%
15	2.6	1. 2.1 eq Na, 20 h, 150 °C; 2. 2 eq NaHMDS, 3 h, r.t. → 0.5 h, 100 °C 3. 6 eq Me ₃ SiCl, 24 h, r.t.		34%
16	2.6	1. 2.1 eq Na, 20 h, 150 °C; 2. 2 eq NaNH ₂ , 3 h, r.t. → 0.5 h, 100 °C 3. 6 eq Me ₃ SiCl, 24 h, r.t.		35%
17	2.6	1. 2.1 eq Na, 20 h, 150 °C; 2. 2 eq NaH, 3 h, r.t. → 0.5 h, 100 °C 3. 6 eq Me ₃ SiCl, 24 h, r.t.		48%

^aReduktion in THF, Abtrennung von metallischem Na vor der Zugabe von Me₃SiCl.

Anzumerken ist, dass auch das reduzierte DDP-Natriumsalz in Diglyme bei höheren Temperaturen geringfügig löslich ist, was an einer schwach grünen Fluoreszenz der Reaktionslösung zu erkennen ist. Schema 44 zeigt die ideale Reaktionsgleichung der Reduktion von PTCDI mit Natrium. Postuliert wird die Bildung von elementarem Wasserstoff und die Bildung von Natriumchlorid in Folge der Salzelimierung.



Schema 44: Ideale Reaktionsgleichung zur Bildung von **DDP 1** aus PTCDI.

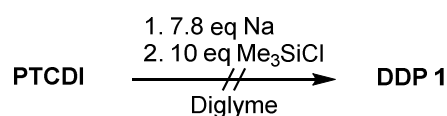
Bei der Isolierung des PTCDI-Natriumsalzes für die Umsetzung mit weiteren Elektrophilen wurde unabhängig von Reaktionstemperatur und -dauer stets nicht umgesetztes Natrium vorgefunden. Das bedeutet, dass die Reduktion zum DDP-Tetra-Natriumsalz nicht vollständig verläuft. Die Masse des abgetrennten PTCDI-Natriumsalzes entspricht dem eines PTCDI-Di-Natriumsalzes und deutet auf dieses als mögliches Produkt hin. Ob es deprotoniert oder teilweise reduziert vorliegt, bleibt offen. Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung (C, H, N, Na) lieferte keine eindeutigen Ergebnisse.

Eine möglichst genaue Kenntnis des Reduktionsverhaltens von PTCDI durch Natrium ist nicht nur für die Syntheseoptimierung der DDPs von Bedeutung. Vor dem Hintergrund der Untersuchung von PTCDI als Kathodenmaterial in Natrium-Ionen- und Lithium-Schwefel-Akkumulatoren ist ein grundlegendes Verständnis des Reduktionsverhaltens entscheidend.^[214-215] Aus diesem Grund wurden weitere Reduktionsversuche durchgeführt. So lieferte der Einsatz von nur zwei Äquivalenten Natrium ebenfalls Produkt **DDP 1** mit einer Ausbeute von 11%. Dies spricht dafür, dass kein einfacher, zweistufiger Reaktionsverlauf stattfindet, denn ein intermediär gebildetes PTCDI-Di-Natriumsalz kann ohne weitere Reduktion nicht zum **DDP 1** reagieren. Eine Deprotonierung im ersten Schritt der Reaktionsfolge ist somit keine Voraussetzung für die Produktbildung.

Während SACHDEV zunächst die Deprotonierung und anschließend die Reduktion von PTCDI durchführte,^[126] wurden in einer inversen Reaktionsfolge in Diglyme zunächst nur zwei Äquivalente Natrium für die Reduktion und anschließend in einem zweiten Schritt 2.1 Äquivalente einer Base (NaHMDS, NaNH₂ oder NaH) eingesetzt. Die Ausbeuten betrugen 34% bis 48%. Diese vergleichbar hohen Ausbeuten deuten darauf hin, dass die Reihenfolge des Einsatzes von Reduktionsmittel und Base keinen großen Einfluss auf die Ausbeute hat.

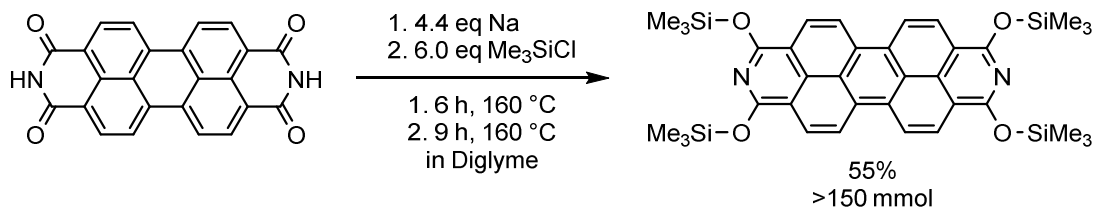
Um eine vollständige Reduktion des PTCDI zu erzwingen, wurden Umsetzungen mit katalytischen Mengen Naphthalin und einem Überschuss an Natrium durchgeführt.^[216] Die höhere Löslichkeit des *in situ* generierten Natriumnaphthalids im Vergleich zu Natrium sollte die Reaktion beschleunigen. Die Ausbeuten von maximal 49% waren dabei jedoch nicht höher als ohne Redox-Katalysator (Tabelle 9,

#7 und #8). Beim Einsatz von etwa acht Äquivalenten Natrium konnte die typische grüne Fluoreszenz des Produkts bei Zugabe des Silylchlorids beobachtet werden (Schema 45). Jedoch färbte sich die Reaktionslösung im weiteren Verlauf rotviolett und nach Aufarbeitung wurde kein Produkt erhalten. Anhand der Farbe kann die Bildung von **DDP 1** angenommen werden, welches in Gegenwart von überschüssigem Natrium und Me_3SiCl vermutlich weiterreagiert. Eine weitere „Überreduktion“ wurde mit dem violetten, unlöslichen Rückstand aus der Aufarbeitung von **DDP 1** durchgeführt, um herauszufinden, ob dieses für die Synthese anstelle von PTCDI wiederverwendet werden kann. Es wurde jedoch ein in Lösung blaugrünes Produkt erhalten, das NMR-spektroskopisch keine Hinweise auf **DDP 1** enthielt. Breite Signale im ^1H -NMR-Spektrum und die Farbe sprechen für die Bildung von elektronenreichen Verbindungen und möglicherweise organischen Radikalen.



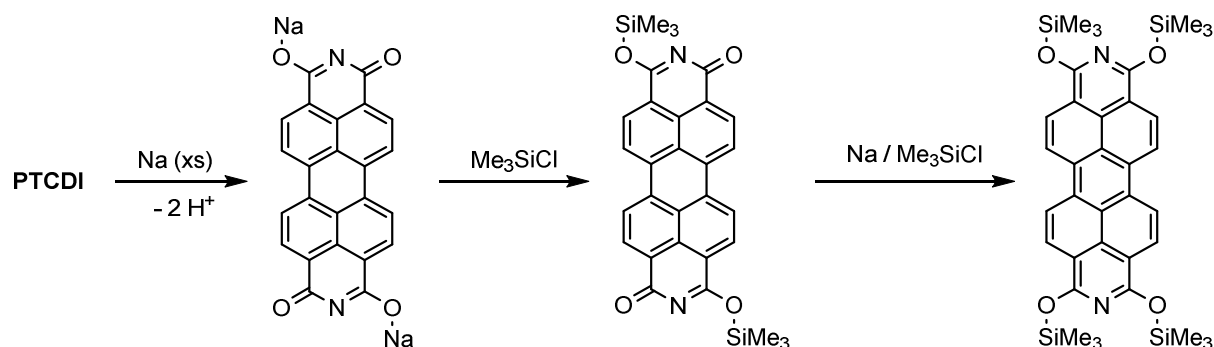
Schema 45: Umsetzung von PTCDI mit einem Überschuss Natrium.

Um herauszufinden, welche Rolle der Reduktionsgrad des PTCDIs spielt, wurde statt eines zweistufigen Reaktionsverfahrens eine Eintopfsynthese mit gleichzeitigem Einsatz von Natrium und Me_3SiCl durchgeführt. Überraschenderweise wurde das Produkt dabei in einer Ausbeute von 51% erhalten. Die höchste erreichte Ausbeute betrug 55% (Schema 46).



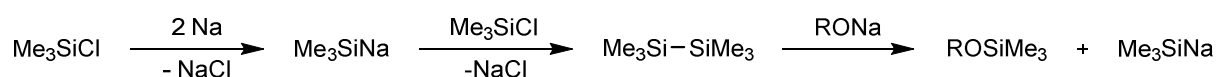
Schema 46: Optimierte Synthese von **DDP 1**.

Damit ist ersichtlich, dass eine Eintopfsynthese eine ähnlich hohe Ausbeute wie eine zweistufige Synthese liefert und dass der Reaktionsmechanismus nicht durch einen getrennten zweistufigen Prozess (1. Reduktion und 2. Silylierung) erklärt werden kann. Dieses Ergebnis erklärt jedoch, warum zunächst nicht reagiertes Natrium bei der Zugabe von Me_3SiCl weiterreagiert und zur Produktbildung beiträgt. Ein mehrstufiger Mechanismus aus Deprotonierung, Silylierung, Reduktion und erneuter Silylierung wird vermutet (Schema 47). Die Bildung eines zweifach *O*-silylierten PTCDIs wurde in der Literatur bisher nicht beobachtet. Eigene Versuche mit Naphthalinimid führten bei Deprotonierung und Silylierung stets zu *N*-silyliertem Produkt. Somit sind die reduktiven Reaktionsbedingungen Voraussetzung für eine *O*-Funktionalisierung.



Schema 47: Mögliche schrittweise Reaktionsfolge bei der Synthese von DDP(OSiMe₃)₄.

Aufbauend auf den Arbeiten von SAKURAI und OKADA zur Reaktivität von Silylanionen^[217-222] können einige Hinweise zum Reaktionsverlauf gewonnen werden. So reagieren Trisorganylhalogenide wie Me₃SiCl mit Natrium oder Lithium in einer Wurtz-Reaktion zu Silylanionen R₃SiM (M = Li, Na), die unter Salzeliminierung zu Disilanen wie Hexamethyldisilan reagieren (Schema 48).^[223-224] Hexamethyldisilan wiederum reagiert mit Alkoholaten R₃ONa, dazu gehört auch durch Natrium deprotoniertes PTCDI, zu Silylethern und Trimethylsilylnatrium.



Schema 48: Reaktivität von Trimethylsilylchlorid mit Natrium zu Hexamethyldisilan und anschließend dessen Reaktion mit Natriumalkoholaten zu Silylethern.^[220, 222, 225]

Die Bildung von Disilanen spielt demnach vermutlich auch bei der Synthese von DDP-Silylethern eine Rolle. Hexamethyldisilan reagiert nicht nur elektrophil mit Alkoholaten, sondern auch nukleophil mit Carbonylen, so dass es bei der Reduktion von PTCDI als reaktive Spezies in Betracht gezogen werden muss.^[226] Die Komplexität des denkbaren Mechanismus wird zusätzlich erhöht, wenn die Fähigkeit von Trimethylsilylnatrium Me₃SiNa berücksichtigt wird, als ein Ein-Elektronreduktionsmittel zu wirken. Trimethylsilylnatrium ist in der Lage, aromatische Moleküle wie Azulen, Naphthalin und Fluoren und Carbonyle wie Benzophenon wirksam zu reduzieren.^[217, 219, 225] Da der Elektronentransferprozess von Trimethylsilylnatrium kinetisch gegenüber einer nukleophilen Reaktion bevorzugt stattfindet, ist die Reduktion von PTCDI durch Trimethylsilylnatrium naheliegend. Eine Umsetzung von PTCDI mit einem Überschuss Me₃SiNa könnte Aufschluss bringen, ob Me₃SiNa als Reduktionsmittel bei der Synthese von DDPs eine Rolle spielt. Das Wissen um die Rolle von Me₃SiNa für die Synthese von DDPs ist entscheidend, wenn andere Elektrophile als Silylchloride in einer Eintopfsynthese eingesetzt werden sollen.

Neben Natrium wurde die Interkalationsverbindung C₈K als Reduktionsmittel untersucht. Es zeigte sich, dass C₈K ähnlich hohe Ausbeuten wie Natrium liefert. Vorteilhaft am Einsatz von C₈K ist die kürzere Reaktionszeit bei niedrigerer Reaktionstemperatur und der Einsatz von THF als niedrig siedendes Lösungsmittel (#14 in Tabelle 9).

Zusammenfassend erlaubt der Einsatz von elementarem Natrium und gleichzeitig als in koordinierenden und hochsiedenden Lösungsmittel eine günstige, einfache und skalierbare Synthese. Die bisher größte Ansatzgröße betrug 186 mmol ausgehend von PTCDI. Diese Syntheseoptimierung ermöglicht durch die Darstellung von **DDP 1** in großen Mengen eine Vielzahl von weiterführenden synthetischen Modifikationen des DDP-Gerüsts, die im Verlauf dieser Arbeit beschrieben werden.

5.1.2 Synthesen und Eigenschaften

Die chemischen und optischen Eigenschaften der DDP-Silylether ähneln sich in Lösung stark. Daraus leitet sich ein geringer Einfluss der organischen Silylsubstituenten ab, die jedoch auf Grund unterschiedlicher sterischen Ansprüche die Packung im Einkristall und damit vor allem die photo-physikalischen Eigenschaften im Festkörper beeinflussen. Abbildung 45 zeigt das ^1H -NMR Spektrum von **DDP 1** mit den beiden für symmetrische DDPs charakteristischen Dublettsignalen im Bereich zwischen 8.0 ppm und 9.5 ppm in CDCl_3 . Im Vergleich zu PDIs (eingerahmt in Abbildung 45) sind die Signale der aromatischen Protonen von **DDP 1** hochfeldverschoben. Der größere Elektronenreichtum in Folge der Reduktion der elektronenziehenden Imid-Funktionen erklärt diesen Effekt. Zusätzlich sind die Signale der aromatischen Protonen mit etwa 0.35 ppm deutlich stärker separiert als im Falle von PDIs.

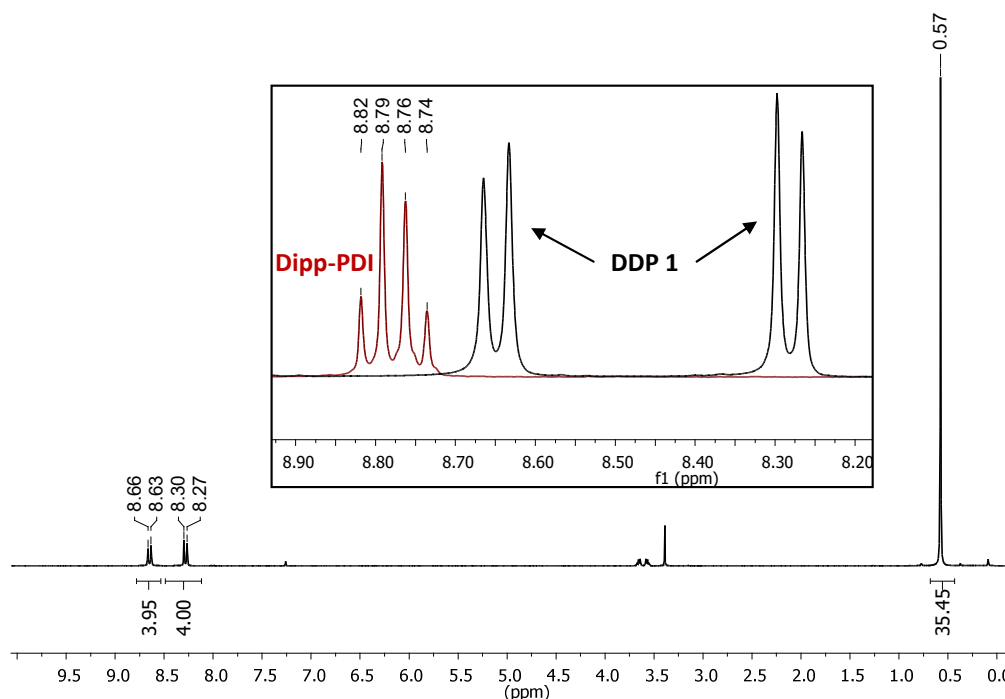


Abbildung 45: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) von **DDP 1**. Das Produkt enthält noch Spuren des Lösungsmittels Diglyme. Eingerahmt zum Vergleich ist die chemische Verschiebung der Signale der aromatischen Protonen von **DDP 1** und von Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)perylendiimid (Dipp-PDI) als Referenz.

Um den Einfluss der Substituenten zu untersuchen, wurden die DDP-Tetrasilylether **DDP 2-5** synthetisiert. Nach Reduktion von PTCDI mit Natrium wurde nicht destilliertes Triethylsilylchlorid eingesetzt und **DDP 2** ($\text{SiR}_3 = \text{SiEt}_3$) mit einer Ausbeute von 43% (9 g) erhalten. **DDP 2** ist wie **DDP 1** ein oranger Feststoff, der durch Umkristallisation gereinigt wurde und sich an Luft langsam zersetzt. **DDP 2** eignet sich ebenfalls wie **DDP 1** als Edukt für weiterführende Funktionalisierungen. **DDP 4** ($\text{SiR}_3 = \text{SiMePh}_2$) wurde durch eine Reaktion ausgehend von isoliertem $\text{DDP}(\text{ONa})_4$ mit Diphenylmethylsilylchlorid in Toluol bei 80 °C mit einer Ausbeute von 11% als orange-brauner Feststoff erhalten. Auf Grund seiner relativ hohen Hydrolyse-Stabilität erfolgt die Aufreinigung mittels Filtration über Kieselgel.

In einer Variation der Reduktion wurde das Reduktionsmittel durch C_8K ersetzt und PTCDI mit Tri-*iso*-propylsilylchlorid in THF umgesetzt (analog zu Tabelle 9, #14). Die geringere Reaktivität des sterisch anspruchsvollen Silylchlorids zeigt sich an der langsameren Produktbildung. Während bei **DDP 1** und **DDP 2** bereits nach wenigen Sekunden eine grüne Fluoreszenz der Reaktionslösung beobachtet wird, dauert es bei **DDP 3** mehrere Minuten. Das in organischen Lösungsmitteln sehr gut lösliche **DDP 3** wurde mit einer Ausbeute von 43% als ockergelber Feststoff erhalten. Das Reaktionsprodukt als Nebenprodukt desoxygeniertes, dreifach substituiertes $\text{DDP}(\text{OSi}i\text{Pr}_3)_3$ identifiziert wurde. Die Ursache der Desoxygenierung ist ungeklärt. **DDP 3** ist im festen Zustand an Luft mehrere Tage ohne Zersetzung lagerbar, zersetzt sich aber in verschiedenen Lösungsmittel innerhalb mehrerer Stunden an Luft. Bei Verwendung von trockenem Kieselgel und trockenen Lösungsmitteln kann **DDP 3** säulenchromatographisch gereinigt werden.

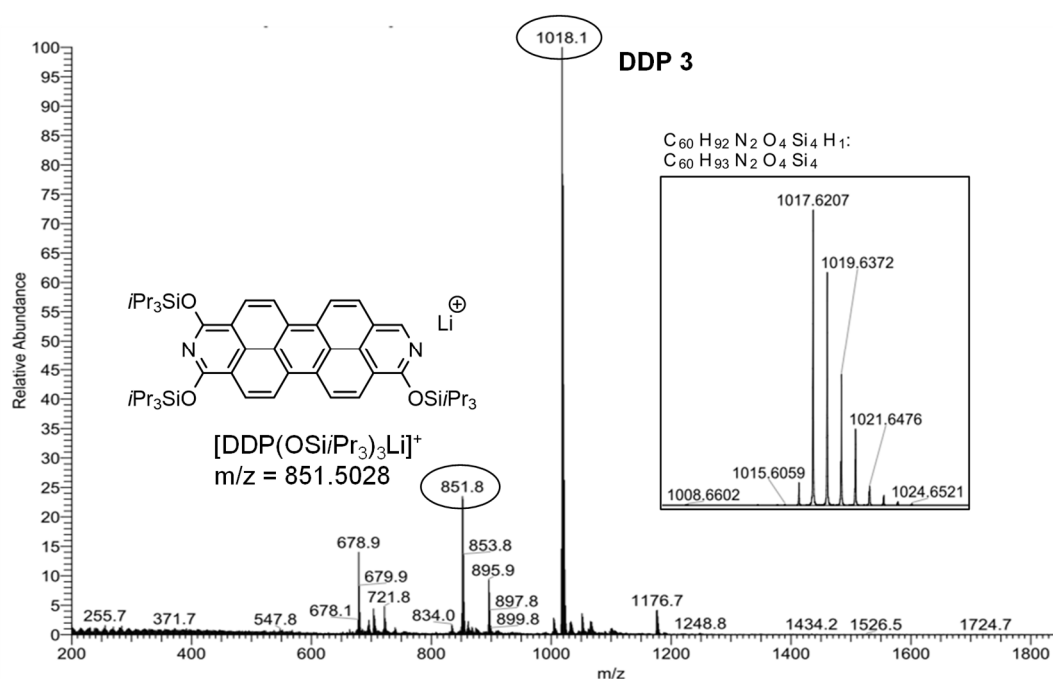
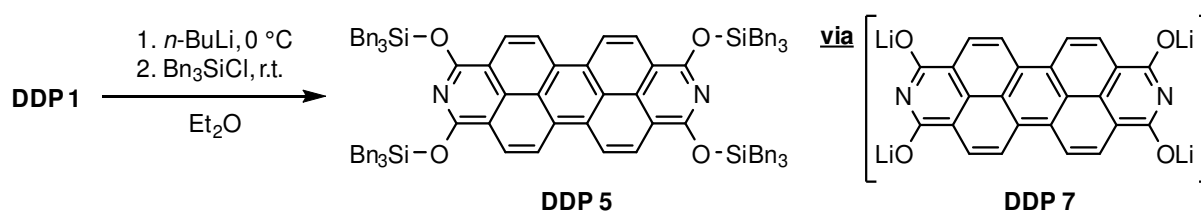


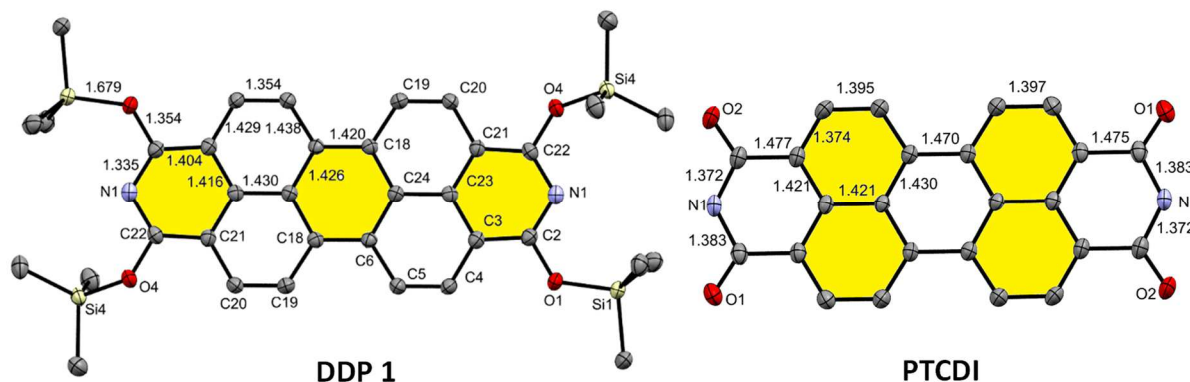
Abbildung 46: APCI(+)-MS-Spektrum von **DDP 3** mit hochauflösender Masse (eingerahmt) und von $[\text{DDP}(\text{OSi}i\text{Pr}_3)_3\text{Li}]^+$.

Eine direkte Silylierung mit Tribenzylsilylchlorid des *in situ* reduzierten PTCDI führte im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Silylierungen nicht zur Bildung von **DDP 5** ($\text{SiR}_3 = \text{SiBn}_3$). Weitere Versuche zeigten jedoch, dass das Tetra-Lithiumsalz $\text{DDP}(\text{OLi})_4$ als Edukt geeignet ist, um **DDP 5** zu erhalten (Lithiumsalz-Route, Schema 49). Während die Umsetzung in DMF auch bei höheren Temperaturen zu einer violetten Suspension ohne Produktbildung führte, wurde **DDP 5** in THF nach 18 Stunden bereits bei Raumtemperatur als brauner Feststoff erhalten. Die Abtrennung des überschüssigen, hochsiedenden Tribenzylsilylchlorids (Siedepunkt $300\text{--}360\text{ }^\circ\text{C} / 100\text{ mm Hg}$)^[227] gelang nicht vollständig, selbst nach einem Tag bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ im Feinvakuum.



Schema 49: Synthese von **DDP 5** durch Lithiierung von **DDP 1** zum **DDP 7** (Lithiumsalz-Route) und erneuter Silylierung mittels Tribenzylsilylchlorid.

Aus gesättigten DCM-Lösungen wurden jeweils Einkristalle von **DDP 1** und **DDP 3** erhalten. Die Struktur von **DDP 1** wurde bereits durch SACHDEV berichtet, jedoch sind die Angaben nicht vollständig und die Qualität des Datensatzes war geringer ($wR2 = 0.2266$ vs. $wR2 = 0.1276$ für alle Daten).^[126]



(zwischen 1.380 Å und 1.470 Å), ist diese in **DDP 1** mit 1.415 Å (zwischen 1.350 Å und 1.440 Å) nur wenig länger. Einzelne Bindungslängen unterscheiden sich jedoch deutlicher, wie in Tabelle 10 aufgeführt wird.

Tabelle 10: Mittels Einkristallmessung bestimmte Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° von **DDP 1**.

N1-C2	1.335(3)	C3-C23	1.416(3)	C2-N1-C22	117.48(16)
N1-C22	1.340(2)	C3-C4	1.429(3)	N1-C22-C21	123.96(17)
O1-C2	1.354(2)	C6-C24	1.425(3)	N1-C2-C3	124.79(17)
O1-Si1	1.6797(14)	C6-C18	1.420(3)	C2-C3-C23	116.97(17)
O4-C22	1.342(2)	C21-C22	1.404(3)	C23-C3-C4	119.24(18)
O4-Si4	1.6810(14)	C21-C23	1.413(3)	C22-C21-C23	117.64(17)
C4-C5	1.355(3)	C23-C24	1.431(3)	C23-C21-C20	119.21(17)

Für PTCDI wird die längste C-C-Bindung zwischen zwei verbundenen Naphthalineinheiten beobachtet (1.47 Å). Auf Grund dieser langen C-C-Bindungen werden PDIs als zwei verbundene Naphthalineinheiten angesehen. Diese Sichtweise wird für PDIs durch DFT-Rechnungen gestützt, die dieser C-C-Bindung im HOMO einen antibindenden Charakter zuordnen (Abbildung 48).^[5] Perylen und Perylendiimide sind Aromaten mit 20- π -Elektronen und wären nach der HÜCKEL-Regel als Antiaromaten (4n-Elektronen) zu betrachten. Die vorgestellten strukturellen und elektronischen Eigenschaften belegen, dass bei Perylenen zwei getrennte Naphthalineinheiten mit zweimal 10- π -Elektronen vorliegen.^[212] Diese Tatsache wird gestützt durch die Beobachtung, dass aromatische Systeme mit mehr als 10- π -Elektronen dazu neigen, die kleinsten (4n+2) π -Elektronengruppen zu bilden, um die Bildung antiaromatischer (4n) π -Systeme zu vermeiden.^[229]

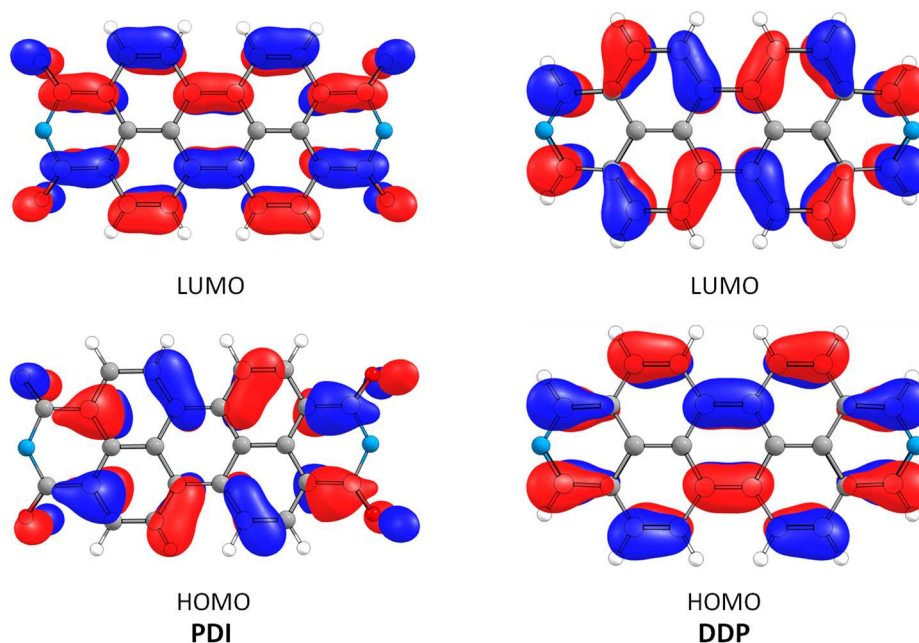


Abbildung 48: Grenzorbitale von PDI und DDP (def2-TZVPP/PBE0) durchgeführt von M. KLEIN und M. BARTLETT.

Für **DDP 1** ist diese Bindung (C6-C18) um 0.05 Å kürzer und deutet damit auf eine vollständigere Konjugation über das gesamte Molekül hin. Umgekehrt zu PDIs besitzen DDPs an dieser Bindung im HOMO einen bindenden und im LUMO einen antibindenden Charakter (Abbildung 48). Ebenfalls findet in Folge der Reduktion eine Verkürzung der Bindungen zwischen den wasserstofftragenden Kohlenstoffatomen statt (C4-C5). Es handelt sich bei dieser Bindung angenähert um eine C=C-Doppelbindung. Im Einkristall beträgt der intermolekulare Abstand der aromatischen Systeme für **DDP 1** 3.37 Å (Abbildung 49) und liegt somit im Rahmen der Werte, die für PDIs berichtet werden (3.34 Å bis 3.55 Å).^[5]

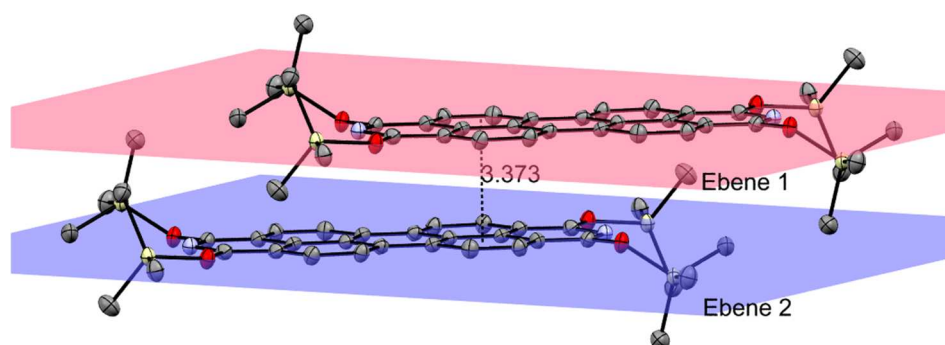


Abbildung 49: Darstellung des intermolekularen Abstandes von **DDP 1**. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ebene 1 und Ebene 2 wurden durch die jeweiligen 20 Perylenkohlenstoffatome bestimmt.

Die Molekülstruktur von **DDP 3** (Abbildung 50) unterscheidet sich in den einzelnen Bindungslängen wenig von **DDP 1**. Auf Grund des sterischen Anspruchs der Silylsubstituenten ist der intermolekulare Abstand mit 3.61 Å größer und die Überlappung der π -Systeme geringer als bei **DDP 1**.

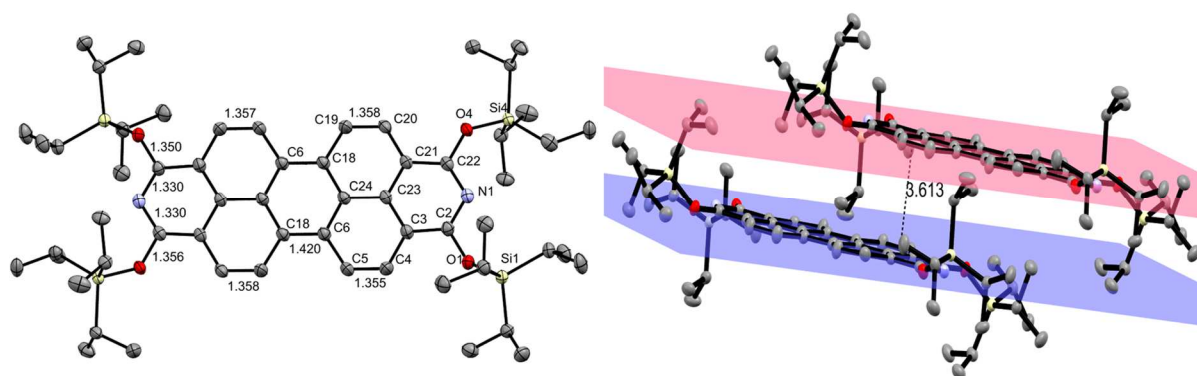


Abbildung 50: Molekülstruktur von **DDP 3** (links) und Darstellung des Packungsverhaltens von **DDP 3** mit intermolekularem Abstand des von 3.613 Å (rechts). Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

5.1.3 Optische und elektronische Eigenschaften

DDP 1 bis **DDP 5** bilden in chlorierten Lösungsmitteln wie DCM und Chloroform gelbgrüne Lösungen und zeigen eine starke grüne Fluoreszenz unter UV-Licht. Die Feststoffe sind orange (**DDP 1** und **DDP 2**), gelb (**DDP 3**) bzw. braun (**DDP 4** und **DDP 5**). Abbildung 51 zeigt **DDP 1** unter Umgebungs- und UV-Licht in Lösung und als Feststoff.

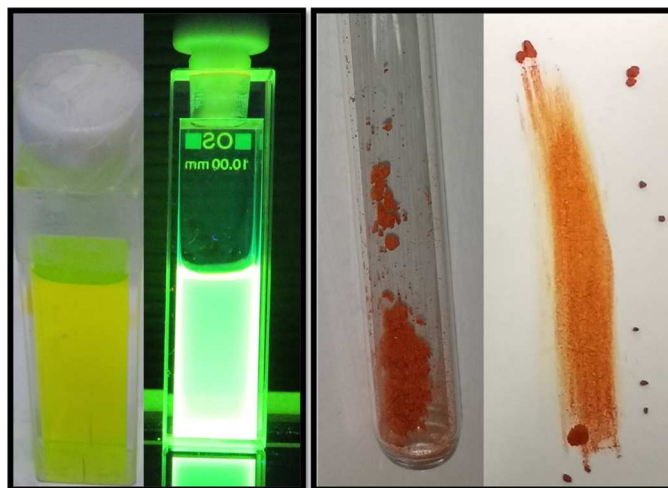


Abbildung 51: **DDP 1** von links nach rechts: in Lösung (31 μM in DCM) unter Umgebungslicht und unter UV-Licht ($\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$), als kristalliner und als verriebener Feststoff unter Umgebungslicht.

Zur genaueren Untersuchung wurden Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen **DDP 1** bis **DDP 5** gemessen. Das Absorptionsspektrum ist für alle DDP-Silylether im sichtbaren Bereich beinahe deckungsgleich und zeigt ein Absorptionsmaximum λ_{abs} von 490 nm in DCM, wie beispielhaft anhand von **DDP 1** in Abbildung 52 gezeigt wird. Das Lösungsmittel spielt nur eine geringe Rolle für das Absorptionsspektrum. So sind die Maxima in Diethylether im Vergleich zu DCM um 6 nm hypsochrom verschoben. Zusätzlich zum Absorptionsmaximum ist eine deutliche vibronische Progression der Absorption mit weiteren Banden bei 457 nm, 429 nm, 404 nm und 382 nm zu beobachten. Sie wird durch Anregung der Elektronen aus dem niedrigsten vibronischen Niveau (v_0) des elektronischen (S_0) Grundzustands in höhere vibronische Niveaus (v_1 , v_2 , v_3 , v_4 , etc.) des angeregten elektronischen Zustandes (S_1) verursacht.^[5] Diese Übergänge werden als $0 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$ bezeichnet (siehe Abbildung 52).

Die Silylsubstituenten haben für **DDP 1** bis **DDP 5** nur einen geringen Einfluss auf die Absorption der Moleküle in Lösung. Der molare Extinktionskoeffizient beträgt für **DDP 1** bis **DDP 5** zwischen 90000 bis 100000 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ in DCM bei 490 nm. Dieser Wert ist vergleichbar hoch wie für die stark absorbierenden PDI-Farbstoffe (etwa 90000 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).^[5] Durch die Konjugation der beiden elektronenarmen Imidfunktionen und des vergleichsweise elektronenreichen aromatischen Perylenkerns

entsteht am PDI eine Akzeptor-Donor-Akzeptor-Struktur, was zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums von 440 nm bei Perylen zu 525 nm bei PDIs führt.^[5] Die Absorption des **DDP 1** liegt somit energetisch zwischen der von Perylen und von PDIs. Das Absorptionsmaximum ist durch das größere aromatische System elektronenärmer als bei Perylen und elektronreicher als bei PDIs, weil nach Reduktion der Imid-Funktionen das Donor-Akzeptor-System weniger stark ausgeprägt ist. Diese einfache Vergleichbarkeit ergibt sich dadurch, dass in allen drei Fällen die Absorption gemäß TDDFT-Rechnungen (def2-TZVPP/PBE0) durch einen HOMO-LUMO, das heißt einen reinen $\pi\pi^*$ -Übergang verursacht wird und nicht durch zum Beispiel durch einen Übergang von HOMO-1 zu LUMO.^[5]

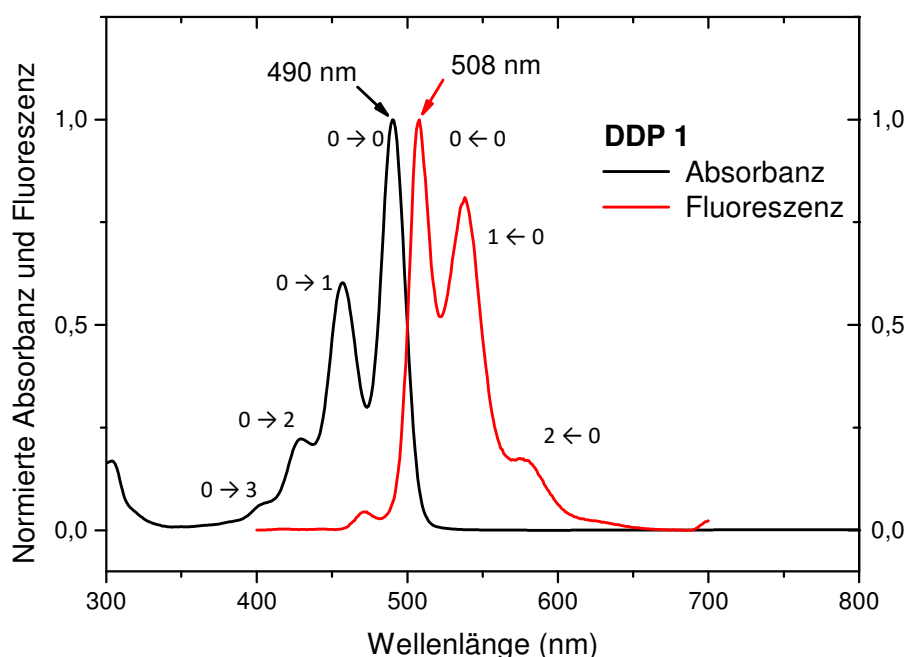


Abbildung 52: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) von **DDP 1** in DCM.

Das Emissionsspektrum verhält sich spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum und weist eine geringe STOKES-Verschiebung von nur 18 nm auf. Solche niedrigen Werte werden für starre aromatische Moleküle wie PDIs häufig beobachtet, wenn nur eine geringe vibronische Relaxation im angeregten Zustand erfolgt oder eine starke Änderung des Dipolmoments in Folge der Anregung ausbleibt. Das Emissionsmaximum beträgt 508 nm mit weiteren Banden der vibronischen Progression bei 538 nm und 575 nm. Diese werden analog zu PDIs den Übergängen aus dem aus v_0 -Niveau des S_1 -Zustandes in die v_0 -, v_1 -, und v_2 -Niveaus des S_0 -Zustandes zugeordnet. (Übergänge $0 \leftarrow 0$, $1 \leftarrow 0$ und $2 \leftarrow 0$).

Beim Vergleich der Fluoreszenzspektren von **DDP 1** bis **DDP 5** fällt auf, dass eine zusätzliche Bande bei 471 nm auftritt (Abbildung 53). Die Intensität dieser Bande ist abhängig von der Anregungsenergie λ_{ex} und geht für $\lambda_{\text{ex}} > 460 \text{ nm}$ gegen Null (siehe Abbildung 54). Die Ursache dieser Emissionsbande ist noch nicht geklärt. Da sie energiereicher als das Absorptionsmaximum (490 nm) von **DDP 1** bis **DDP 5** ist, kann sie nicht aus dem regulären $S \rightarrow S_0$ -Übergängen stammen. Die Abhängigkeit von der Anregungsenergie deutet auf eine selektive Anregung höherer Übergänge hin. Diese Bande ist bei

gleicher Anregungs-energie von $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ für **DDP 1** bis **DDP 5** unterschiedlich stark ausgeprägt (Abbildung 53). Während sie für **DDP 3** die intensivste Bande im sichtbaren Bereich darstellt, wird sie für **DDP 4** nicht beobachtet. Für **DDP 2** und **DDP 5** ist sie die drittintensivste Bande und für **DDP 1** nur schwach ausgeprägt. Da das Lösungsmittel (Diethylether, DCM) auf die relative Intensität dieser Bande keinen Einfluss hat, ist die Photolumineszenz bei 470 nm eine molekülspezifische Eigenschaft, die durch die Silylsubstituenten beeinflusst wird. Mit Zunahme des sterischen Anspruchs der Substituenten nimmt die Intensität zu, so dass eine intermolekulare Wechselwirkung in Lösung als Ursache naheliegt. Photolumineszenzmessungen an stark verdünnten Lösungen könnten die Ursache dieser Emissionsbande erklären. Um Zersetzungsreaktionen als Ursache der zusätzlichen Emissionsbande auszuschließen, wurden Absorptionsspektren gemessen (Abbildung 52). Bis auf **DDP 3**, welches ein Nebenprodukt enthält, besitzen alle DDPs deckungsgleiche Absorptionsspektren, die eine Zersetzung ausschließen.

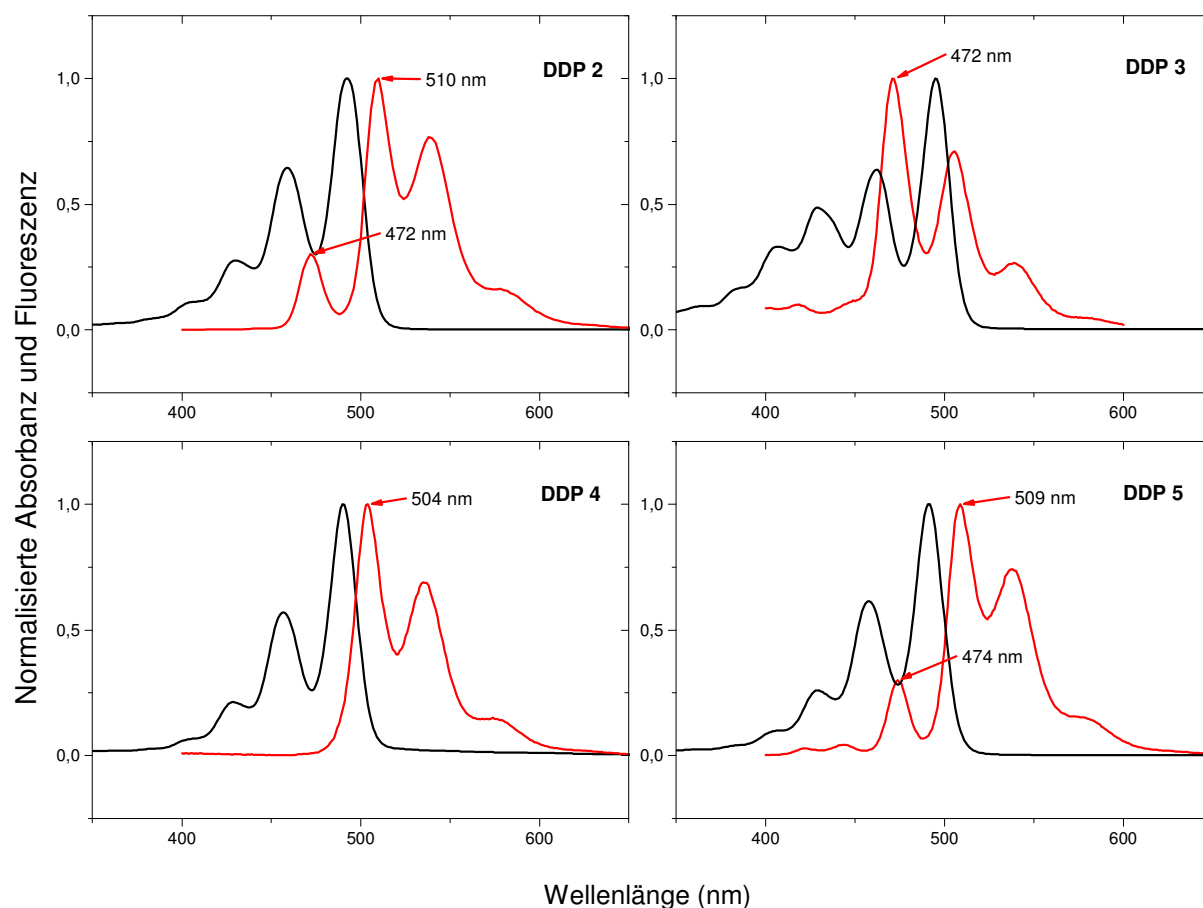


Abbildung 53: Absorptions- und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) von **DDP 2** bis **DDP 5** bei in DCM.

Neben der Emissionsbande bei 471 nm ($0 \leftarrow 0$) wird für **DDP 2** beobachtet, dass die Intensität des $1 \leftarrow 0$ Übergangs für **DDP 2** höher ist als die des $0 \leftarrow 0$ -Übergangs (Abbildung 54). Dieses Phänomen wird auch bei der Absorption und Emission von PDIs beobachtet und diskutiert.^[230-231] Es wird durch die Bildung von Dimeren erklärt, die bei höheren Konzentrationen durch eine intermolekulare π - π -

Wechselwirkung vorliegen und bei PDI-Dimeren intermolekulare vibronisch-exitonische Wechselwirkungen verursachen.^[232-234] Letztere führen dazu, dass der Übergang $1 \leftarrow 0$ wahrscheinlicher wird, als der Übergang $0 \leftarrow 0$.

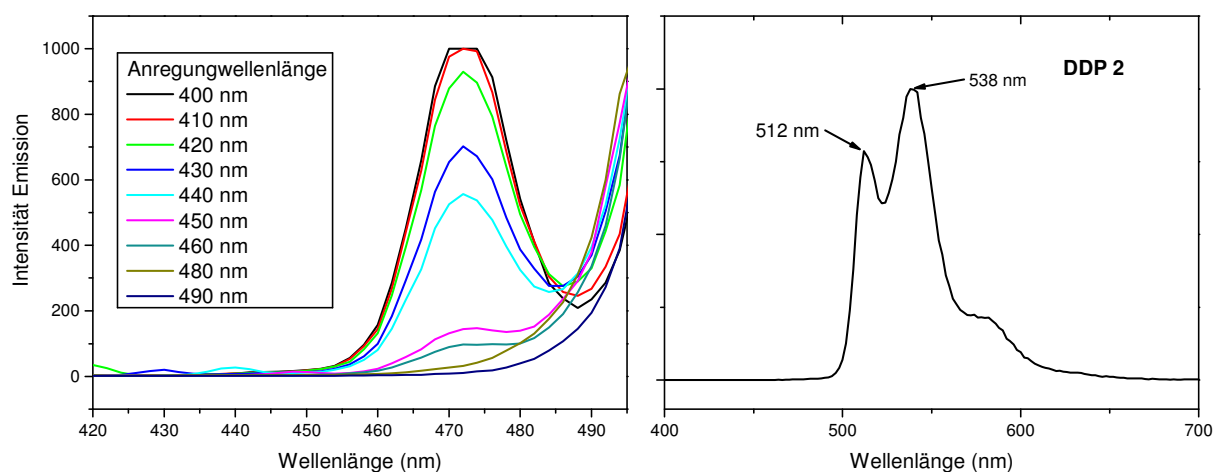


Abbildung 54: Fluoreszenzspektrum von **DDP 2** bei verschiedenen Anregungswellenlängen (links) und bei $\lambda_{\text{ex}} = 500$ nm (rechts) in DCM.

Um die elektronischen Prozesse besser zu verstehen, wurden quantenmechanische DFT- und TDDFT-Rechnungen (M. KLEIN, AG SUNDERMEYER) durchgeführt. Abbildung 55 zeigt die Molekülorbitale von **DDP 1** im HOMO-LUMO Grenzbereich. Die Elektronendichte ist gleichmäßig über das aromatische Grundgerüst verteilt. Mit einem energetisch hochliegendem LUMO von -1.9 eV und einem HOMO bei -4.7 eV gehören **DDP 1** und somit auch die anderen DDP-Silylether zu den elektronenreichen DDPs. Eine detaillierte Studie zum Einfluss der *alpha*-Substituenten auf die elektronischen Eigenschaften liefert das Kapitel über die arylsubstituierten DDPs.

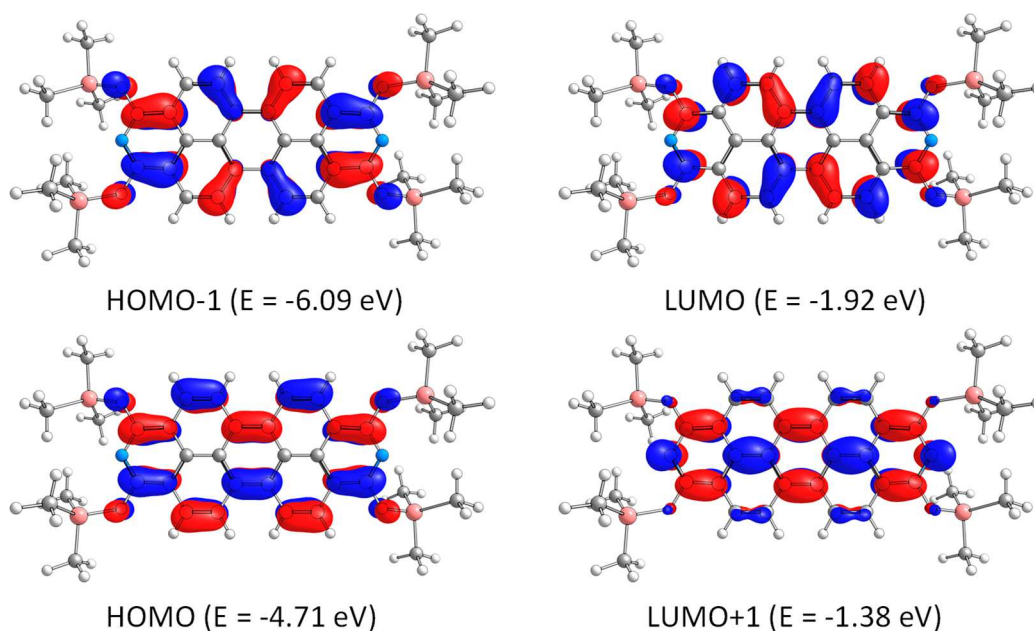
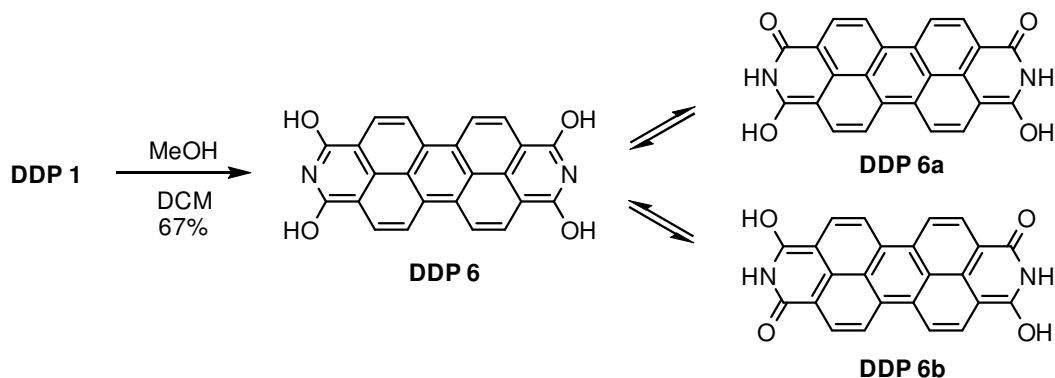


Abbildung 55: Mittels DFT-Rechnungen (def2-TZVPP/PBE0) berechnete Grenzorbitale von **DDP 1** und ihre berechneten Energien.

5.1.4 Entschützung und Stabilität – Desilylierung und Oxidation

Tetrasilylether **DDP 1** wurde durch Methanolyse in das $\text{DDP}(\text{OH})_4$ (**DDP 6**) bzw. dessen Tautomer **DDP 6a** und **DDP 6b** überführt, um die Reaktivität und Eigenschaften des entschützten DDPs zu untersuchen. **DDP 6** fällt aus einer orangefarbenen DCM-Lösung von **DDP 1** durch Zusatz von Methanol langsam als schwarzer, unlöslicher Feststoff aus (Schema 50).



Schema 50: Desilylierung von **DDP 1** zu **DDP 6** und dessen tautomeren Formen **DDP 6a** und **DDP 6b**.

Das IR-Spektrum von **DDP 6** in Abbildung 56 zeichnet sich durch eine breite Bande zwischen 2000 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} aus, die den OH- und NH-Valenzschwingungen und intermolekularen Wasserstoffbrücken zugeordnet wird. Die Banden zwischen 1623 cm^{-1} , 1646 cm^{-1} und 1692 cm^{-1} werden CO-Schwingungen der Carbonylfunktionen zugeordnet. Die beiden stärksten Banden sind energieärmer im Vergleich zu PTCDI (1670 cm^{-1} und 1682 cm^{-1}), weil die CO-Bindungen partiellen Einfachbindungscharakter besitzen.

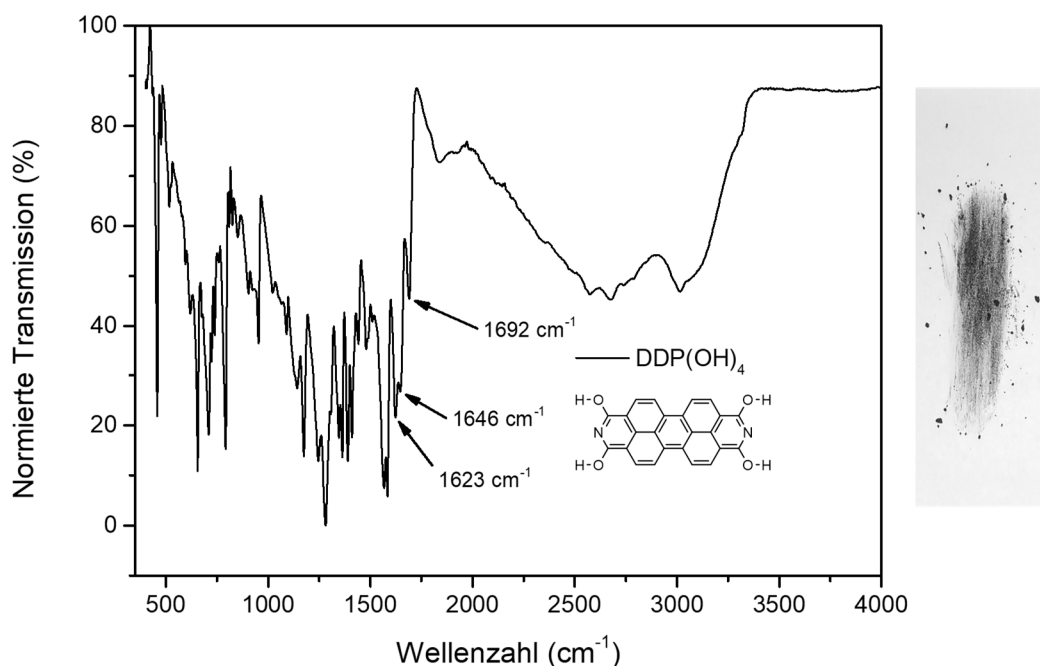


Abbildung 56: IR-Spektrum von **DDP 6** und schwarzes **DDP 6** als Feststoff (rechts).

Da 2-Hydroxypyridin, als Modellsystem betrachtet, im Feststoff in der tautomeren Form als 2-Pyridon vorliegt,^[235] muss eine ähnliche Tautomerie für **DDP 6** angenommen werden. Im Gegensatz zu PTCDI (vgl. Abbildung 57) sind mehr als zwei IR-Banden für die symmetrische und asymmetrische CO-Valenzschwingung zu beobachten, weil eine cisoide und eine transoide Anordnung der Carbonylgruppen in den beiden Tautomeren **DDP 6a** und **DDP 6b** vorliegen können (Schema 50).

Der Einsatz von **DDP 6** als nukleophiles Edukt zur Synthese von DDP-Silylethern und -Sulfonsäureestern in Gegenwart von Basen lieferte stets niedrigere Ausbeuten als das im Folgenden beschriebene, durch Lithiierung entschützte **DDP 1**. Die starke Aggregation und eine günstige Pyridon-Form können die Reaktivität von **DDP 6** vermindern und machen es als Edukt für viele Reaktionen unattraktiv. Lediglich für die Umsetzung mit Chlorierungsmitteln wie PCl_3 , PCl_5 und POCl_3 , die mit 2-Pyridon zu 2-Chlorpyridin reagieren,^[236] wird **DDP 6** in dieser Arbeit als ein Edukt verwendet. Weitere Entschütungen wurden auch *in situ* mit Cäsiumfluorid oder Kaliumfluorid in Gegenwart von Kronenethern durchgeführt, ohne das Zwischenprodukt zu isolieren. Diese Salze bilden in organischen Lösungsmitteln intensiv violette Lösungen.

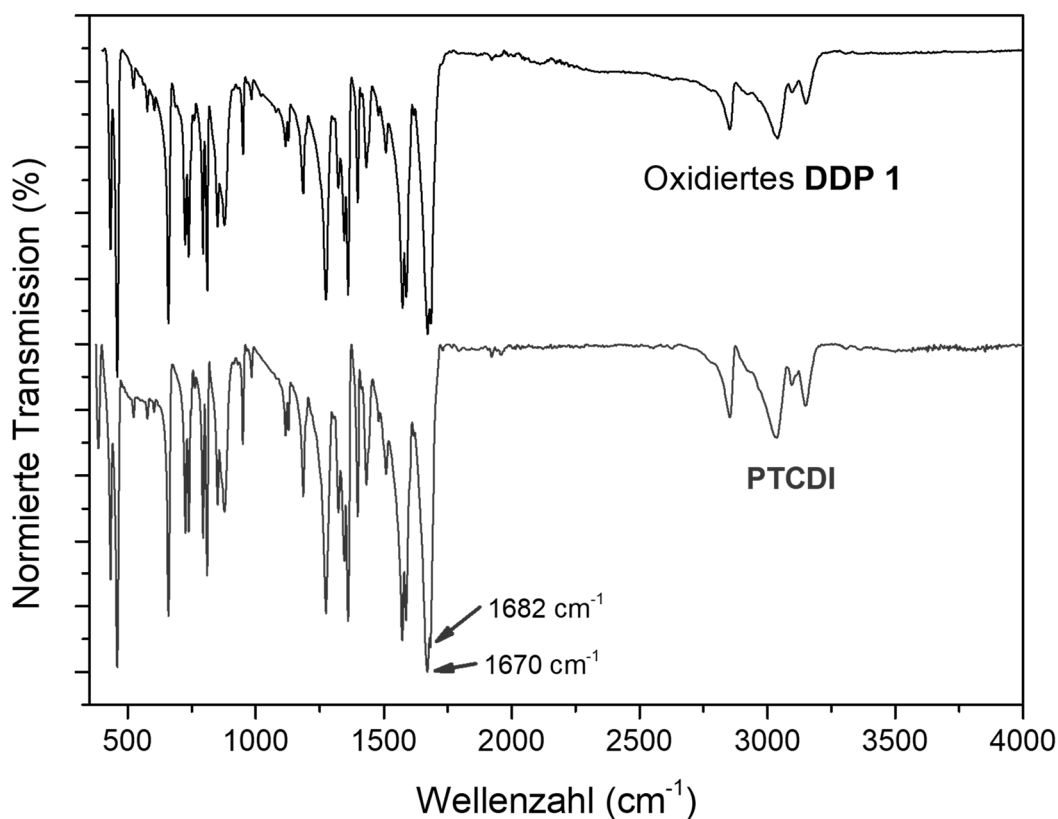
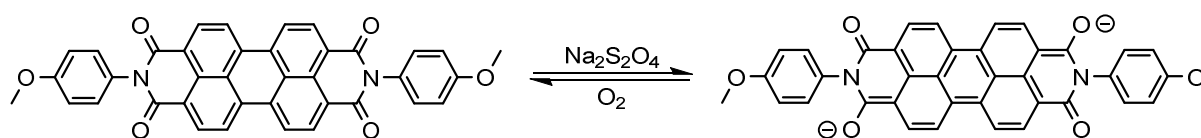


Abbildung 57: IR-Spektren des an Luft in Chlorbenzol zersetzten **DDP 1** (oben) und PTCDI (unten) zum Vergleich. Neben der großen Deckungsgleichheit aller Signale sind in beiden Fällen auch die charakteristischen Banden der CO-Bindungen der Imidfunktion bei 1688 cm^{-1} und 1570 cm^{-1} zu beobachten.

Hinsichtlich ihrer Stabilität ähneln sich **DDP 1** und **DDP 6**. Beide zersetzen sich durch Luftoxidation zu PTCDI. Da **DDP 1** als Feststoff sehr langsam und in Lösung schnell zersetzt wird, ist eine schrittweise Zersetzung unter Hydrolyse zum Hydroxy-DDP in einem ersten Schritt anzunehmen. **DDP 1** ist als Feststoff an Luft stabiler als in Chlorbenzol-Lösung, aus der es sich nach zwei Tagen vollständig als transparenter violetter Film an der Glaswand niederschlägt. Das erhaltene unlösliche Zersetzungsprodukt wurde mittels IR-Spektroskopie untersucht und anhand der charakteristischen CO-Absorptionsbanden bei 1670 cm^{-1} und 1682 cm^{-1} als PTCDI identifiziert (Abbildung 57).

Damit findet unter Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in Lösung eine vollständige Re-Oxidation von **DDP 1** zum PTCDI statt. **DDP 1** ist demnach als silylgeschützte Leuko-Form von PTCDI aufzufassen. Zwar ist der genaue Verlauf der Oxidation noch unklar, aber zusammen mit dem Befund der Oxidation von **DDP 6** scheinen Hydroxyfunktionen die Re-Oxidation zu ermöglichen. Im Verlauf dieser Arbeit untersuchte DDPs ohne Sauerstoffatome in *alpha*-Position werden an Luft nicht zu PTCDI oxidiert. Die selektive Re-Oxidation von löslichem **DDP 1** zu PTCDI eröffnet die Perspektive eines kinetisch kontrollierten PTCDI-Filmwachstums aus Lösung aus den Leuko-Formen **DDP 1** - **DDP 6**. Durch Wahl der Silylschutzgruppen kann der erste Schritt, die Hydrolyse, und damit die Oxidation durch den sterischen Anspruch der Silylgruppen kontrolliert werden. Während im Labormaßstab Sublimationsprozesse zur Herstellung von hochreinen organischen Schichten genutzt werden, werden Küpenfarbstoffe wie das PDI Pigment Red 190 und Indigo bereits seit langer Zeit durch teilweise Reduktion, zum Beispiel mit Natriumdithionit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, in anionische, wasserlösliche Farbstoffe (Leuko-Form, Schema 51) überführt und zum Färben von Fasern verwendet.^[13] Damit reihen sich **DDP 1** bis **DDP 5** und das entschützte **DDP 6** als neueste, spezielle Leuko-Formen des PTCDIs in die lange Tradition der Küpenfarbstoffe ein.



Schema 51: Reduktion des Küpenfarbstoffs Pigment Red 190 zur löslichen, dianionischen Leukoform (rechts) durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Re-Oxidation durch Sauerstoff.^[13]

Abbildung 58 zeigt ein Beispiel für die Verwendung von **DDP 1** als Küpenfarbstoff. Ein mit gelöstem **DDP 1** behandelter Baumwollstoff wurde innerhalb mehrerer Tage an Luft oxidativ eingefärbt. Der zunächst gelbe Stoff verfärbt sich durch Oxidation des Farbstoffs nach orange und rotbraun und ist nach drei Tagen vollständig violett gefärbt.

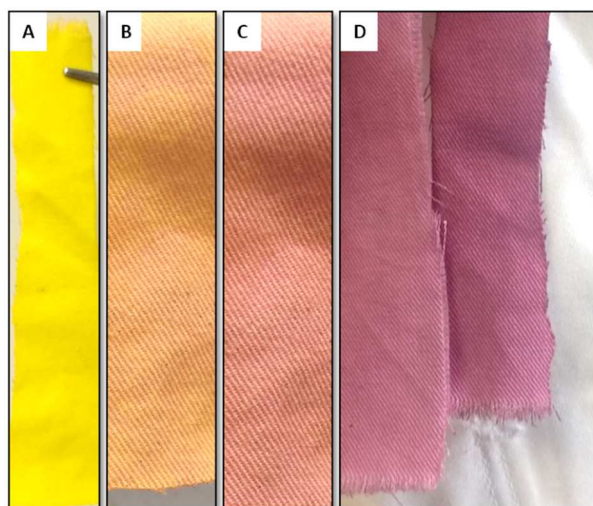


Abbildung 58: Gefärbte Proben eines Baumwoll-Laborkittels. Als Färbemittel wurde in DCM gelöstes **DDP 1** verwendet, in dem der Baumwollstoff getränkt wurde. Gezeigt ist der Stoff direkt nach der Einfärbung (A), nach einigen Minuten (B), nach einigen Stunden (C) und nach drei Tagen (D).

Das Lithiumsalz $\text{DDP}(\text{OLi})_4$ (**DDP 7**) dient neben **DDP 1** als zweites wichtiges Edukt für die Funktionalisierung von DDPs durch die Umsetzung mit Elektrophilen. Sauberes **DDP 7** wird erhalten, wenn **DDP 1** mit genau vier Äquivalenten *n*-BuLi in Diethylether bei Raumtemperatur umgesetzt wird. Dabei fällt innerhalb weniger Minuten aus der orangefarbenen Reaktionslösung ein intensiv roter, unlöslicher Feststoff aus, der durch Filtration und anschließendes Waschen sauber isoliert wurde. Koordinierendes Diethylether kann durch Trocknen bei 100 °C am Hochvakuum entfernt werden. Es zeigte sich jedoch, dass der Trocknungsgrad keinen Einfluss auf weitere Umsetzung hat.

Durch seine geringe Löslichkeit ist die Charakterisierung von **DDP 7** auf IR-Spektroskopie und Elementaranalyse beschränkt. Abbildung 59 zeigt das IR-Spektrum des mit *n*-Pentan gewaschenen und am Hochvakuum getrockneten Produkts. Im Vergleich zum Edukt **DDP 1** fehlen die Absorptionsbanden der Si-O-Bindung bei 1096 cm^{-1} , 1177 cm^{-1} und 1247 cm^{-1} und der Si-CH₃-Einheit bei $750\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, 1396 cm^{-1} und 2955 cm^{-1} . Im Fingerprintbereich werden die IR-Banden CC-Schwingungen des aromatischen Gerüsts zugeordnet. Die intensivste IR-Bande bei 1303 cm^{-1} wird der CO-Valenzschwingung zugeordnet, wie sie bei aromatischen Alkoholen beobachtet wird.^[237-238] Die niederwelligen Banden bei 505 cm^{-1} und 556 cm^{-1} sind ebenfalls für das Natrium Salz $\text{DDP}(\text{ONa})_4$ zu beobachten und werden hier im Einklang mit Literaturwerten einer Li-O- bzw. Na-O-Valenzschwingung zugeordnet.^[239]

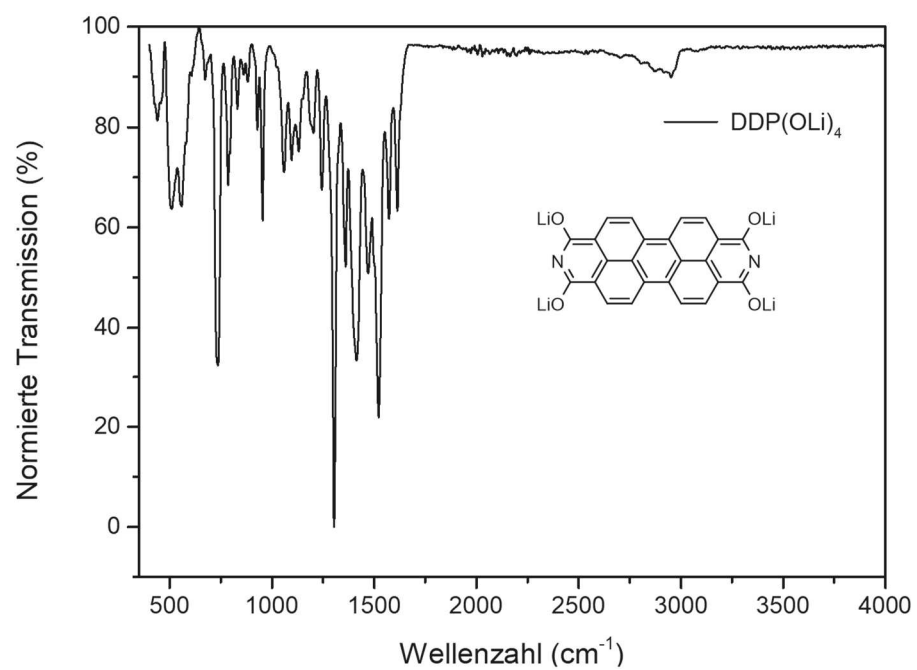
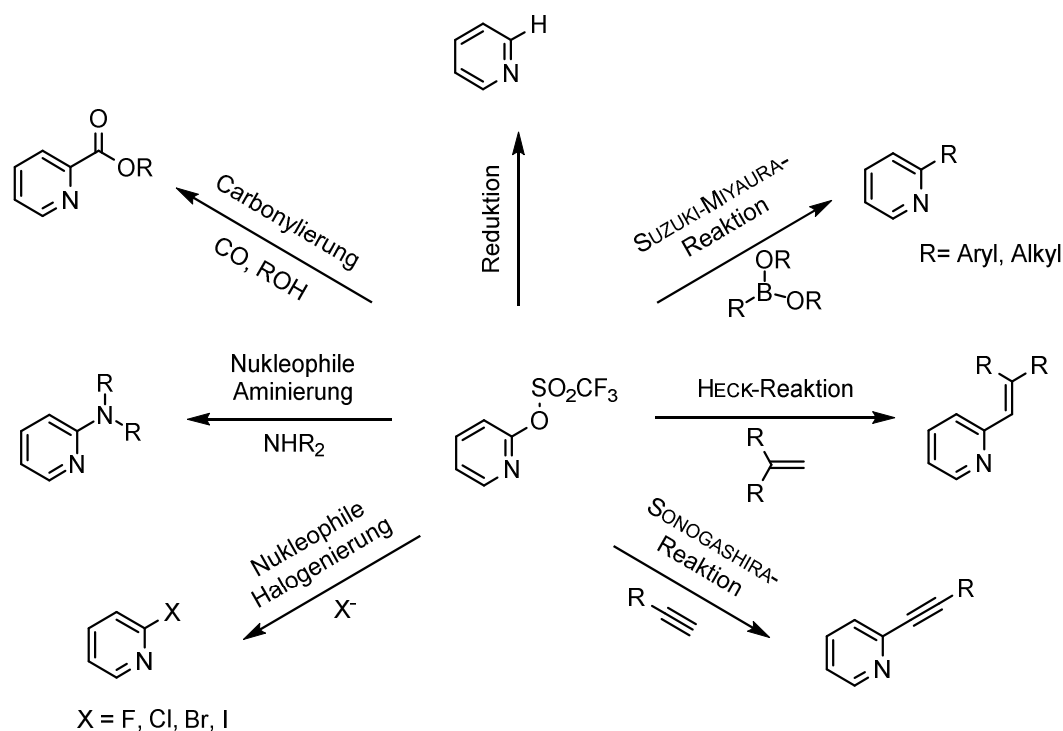


Abbildung 59: IR-Spektrum von **DDP 7** und rotbraunes **DDP 7** als Feststoff (rechts).

5.2 Tetrasulfoxy-2,9-diazadibenzoperylene – Der Schlüssel zu *alpha*-funktionalisierten 2,9-Diazadibenzoperylenen

Während DDP-Silylether eine lagerbare Form des reduzierten PTCDI sind und in ausreichender Menge durch die beschriebene Methodik für Untersuchungen und Umsetzungen im Labormaßstab verfügbar sind, ist ihre Funktionalisierbarkeit eingeschränkt. Zusätzlich führen die elektronenreichen Silylether-Funktionen in den *alpha*-Positionen zu einer Oxidationsempfindlichkeit, die DDP-Silylether für potentielle Anwendungen wenig attraktiv macht.

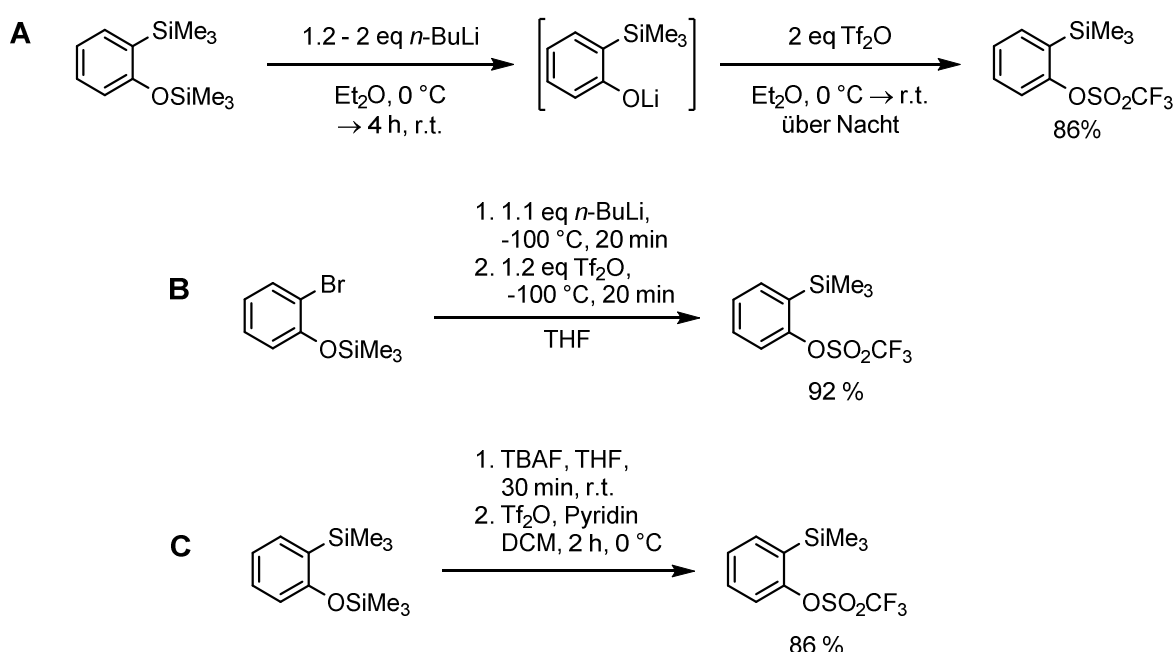
Um die Sauerstoffatome zu substituieren, wurden verschiedene Funktionalisierungen durchgeführt. Es wurden Synthesen zur Halogenierung, Tosylierung und Triflylierung entwickelt. Diese funktionellen Gruppen ermöglichen durch eine Reihe von Kreuzkupplungsreaktionen eine weiterführende Funktionalisierung durch die Einführung von Aryl-, Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- und Aminyl-Substituenten (Schema 52). In diesem Kapitel wird die Synthese der DDP-Sulfonsäureester, konkret die Umsetzung zu den triflyl- und tosyl-funktionalisierten DDPs beschrieben.



Schema 52: Funktionalisierbarkeit von Sulfonsäureestern exemplarisch für 2-Pyridinyl-trifluormethansulfonat.^[190, 240-242]

Zwei generelle Methoden für das Herstellen von Triflaten sind aus der Literatur bekannt. Am häufigsten erfolgt die Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit Sulfonsäureanhydriden oder Sulfonsäurehalogeniden in Gegenwart einer Base, in der Regel Pyridin. Letzteres dient zur Deprotonierung des Alkohols und zur Aktivierung des Sulfonsäurederivats durch die Bildung eines intermediären Aktivesters.^[243]

Die zweite Methode wurde bei der Untersuchung von Arin-Präkursoren entwickelt. Dabei werden Phenylsilylether, die in einer vorhergehenden Reaktion *en passant* entstehen, durch Basen wie TBAF, NaOH oder *n*-BuLi desilyliert und bei niedrigen Temperaturen mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid Tf₂O umgesetzt. Schema 53 zeigt drei Beispiele dieser Alkalisalz-Route. Während KOBAYASHI *et al.*^[244] die Synthese von 2-Trimethylsilylphenyltriflat bei 0 °C in Diethylether durchführten, optimierten GUITIAN *et al.*^[245] die Ausbeute und Reaktionsdauer durch Reaktion in THF bei kontinuierlichen –100 °C. Die Reaktionstemperatur darf bei dieser Reaktionsführung –80 °C nicht übersteigen. GUITIAN *et al.* nutzten 2-Bromphenylsilylether als Edukt, bei dessen Lithiierung eine intramolekulare Wanderung der Silylgruppe zum Kohlenstoffatom stattfindet. BRIMBLE *et al.* führten die Entschützung mit TBAF in THF durch. Die anschließende Sulfonierung in Gegenwart von Pyridin erfolgte in DCM.^[246]



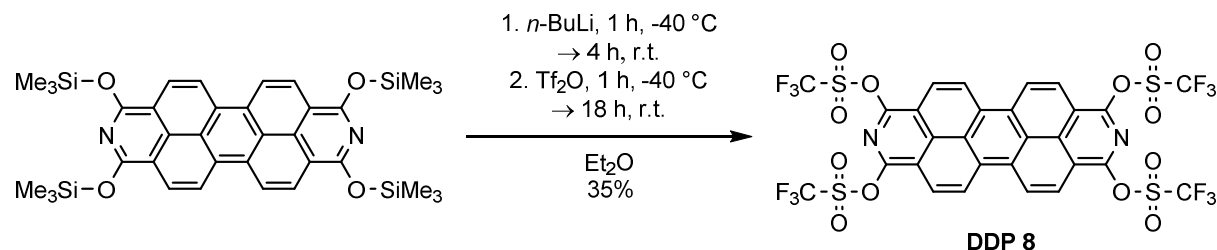
Schema 53: Synthese des Arin-Präkursors 2-Trimethylsilylphenyltriflat nach (A) KOBAYASHI *et al.*,^[244] nach (B) GUITIAN *et al.*^[245] und nach (C) BRIMBLE *et al.*^[246]

Beide Methoden wurden in dieser Arbeit untersucht, angepasst und für das System der DDPs optimiert. Die höhere Empfindlichkeit von 2-Pyridinyl-trifluormethansulfonat im Vergleich zu Phenyltriflaten gegenüber Hydrolyse und Oxidation erfordert eine deutliche Modifizierung der Literaturvorschriften, vor allem während der Aufarbeitung des Produkts.

5.2.1 Synthese von DDP-Tetratriflat über die Lithiumsalz-Route

1,3,8,10-Tetrakis(trifluormethylsulfonat)-2,9-diazadibenzoperylen, kurz DDP(OTf)₄ oder Tetra-triflat-DDP (**DDP 8**) wurde in einer Eintopfsynthese über die Lithiumsalz-Route analog zur Methode nach KOBAYASHI *et al.* erhalten. Dazu wurde zunächst **DDP 1** mit vier Äquivalenten *n*-BuLi zum Tetralithiumsalz **DDP 7** entschützt und ohne weitere Aufarbeitung durch langsames Zugabe von Tf₂O zum Tetratriflat **DDP 8** umgesetzt. Schema 54 zeigt die optimierten Reaktionsbedingungen für die

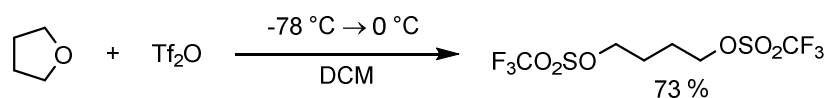
Synthese von **DDP 8** über die Lithiumsalz-Route. Weitere ausgewählte Reaktionsbedingungen zur Darstellung **DDP 8** über die Lithiumsalz-Route sind in Tabelle 11 zusammengefasst.



Schema 54: Optimierte Synthesevorschrift für **DDP 8** über die Lithiumsalz-Route ausgehend von **DDP 1**.

Während der erste Schritt der Lithiierung selektiv bei Raumtemperatur in Diethylether erfolgt und nach mehreren Stunden durch Bildung eines intensiv roten Feststoffs abgeschlossen ist, müssen bei der Umsetzung mit Tf₂O einige Aspekte beachtet werden. Einige Probleme konnten durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels beseitigt werden. So wird in der Arin-Synthese häufig THF als Lösungsmittel verwendet. Es zeigte sich jedoch, dass es für die Synthese von **DDP 8** nicht geeignet ist. Zum einen findet durch *n*-BuLi ab etwa 0 °C die Etherspaltung von THF statt. Zum anderen haben auch anderen Forschungsgruppen erkennen müssen, dass THF durch Trifluormethansulfonsäure kationisch polymerisiert wird. Letzteres entsteht durch Zersetzung von Tf₂O.^[247]

Das entstehende Poly-THF ließ sich in mehreren Versuchen nicht vom Produkt abtrennen, so dass dargestelltes **DDP 8** nicht rein isoliert werden konnte. Die Polymerisation erfolgte bei unter -30 °C und kann in der Regel bei Reaktionstemperaturen von -100 °C vermieden werden. Da aber diese Synthesen in der Regel eine lange Reaktionszeit benötigen, ist eine Reaktionsführung bei solch niedrigen Temperaturen relativ aufwendig. Eine erforderliche wässrige Aufarbeitung der Reaktion ist auf Grund der Hydrolyseempfindlichkeit des Produkts nicht sinnvoll. Als weitere Nebenreaktion (Schema 55) kann ein ringöffnender Angriff des Triflatanions an *O*-Triflyl-aktivierten THF zum 1,4-Butanditriflat stattfinden.^[248]



Schema 55: Bildung von 1,4-Butanditriflat als unerwünschte Nebenreaktion bei der Umsetzung von Tf₂O mit THF.

Aus diesen Gründen wurde vor allem Diethylether als Lösungsmittel eingesetzt, das sowohl für die Lithiierung als auch für die Triflylierung geeignet ist. Ein Nachteil ist der dadurch deutlich langsamere Reaktionsverlauf. Während die Lithiierung in THF nach wenigen Minuten abgeschlossen ist, dauert diese in Diethylether mehrere Stunden. Eine weitere Schwierigkeit der Triflylierung ergibt sich aus der Empfindlichkeit von **DDP 8** gegenüber Tf₂O beziehungsweise gegenüber dessen Zersetzungsprodukten, wie zum Beispiel Trifluormethansulfonsäure.

Tabelle 11: Umsetzungen von **DDP 1** und **DDP 7** über die Lithiumsalz-Route zu **DDP 8**.

#	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
1	1. 4.2 eq <i>n</i> -BuLi, THF, 1 h, 0 °C 2. 4.5 eq Tf ₂ O, 0 °C → r.t.	Polymerisation des Lösungsmittels
2	1. 4.5 eq <i>n</i> -BuLi, THF, 1 h, –78 °C 2. 4.0 eq Tf ₂ O, 2.5 h, –78 °C → r.t. 3. wässrig aufgearbeitet, Extraktion mit DCM	DDP 8 enthalten, nicht isolierbar
3	DDP(OLi) ₄ , 4.0 eq Tf ₂ O, –100 °C → 18 h, r.t.	Polymerisation des Lösungsmittels
4	1. 4.2 eq <i>n</i> -BuLi, Et ₂ O, 15 min, 0 °C 2. 4.5 eq Tf ₂ O, 0 °C → 18 h, r.t. 3. CC*	DDP 8 in Spuren erhalten
5	1. 4.2 eq <i>n</i> -BuLi, THF, 1 h, 0 °C 2. 4.5 eq Tf ₂ O, Et ₂ O, 1 h, 0 °C → 4 h, r.t. 3. wässrig aufgearbeitet, CC*	Schnelle Lithiierung, keine Polymerisation, Produktbildung, Zersetzung des Produkts bei wässriger Aufarbeitung und CC*
6	Reaktionsbedingungen identisch zu #5, beide Schritte in Et ₂ O durchgeführt	Produktbildung, Zersetzung des Produkts bei wässriger Aufarbeitung und CC*
7	1. 4.0 eq <i>n</i> -BuLi, Et ₂ O, 4 h, 0 °C 2. 4.4 eq Tf ₂ O, r.t., versetzt mit Kieselgel, mit DCM/Pentan eluiert	27% Ausbeute
8	1. 4.1 eq <i>n</i>-BuLi, Et₂O, 1 h, –40 °C → 4 h, r.t. 2. 4.1 eq Tf₂O, 1 h, –40 °C → 18 h, r.t. 3. CC*	35% Ausbeute
9	1. 4.8 eq <i>n</i> -BuLi, Et ₂ O, –30 °C → 2 d, r.t. 2. 4.8 eq Tf ₂ O, 1 h, –20 °C → 18 h, r.t. 3. Mit Kieselgel versetzt, getrocknet, mit DCM/Pentan 1/2 eluiert	33% Ausbeute
10	1. 4.8 eq <i>n</i> -BuLi, Et ₂ O, 30 min, –30 °C → 2 d, r.t. 2. 4.8 eq Tf ₂ O, 5 h, –20 °C 3. Mit Kieselgel versetzt, getrocknet, CC*	49 % Rohprodukt, wenig verunreinigt
11	1. 4.8 eq <i>n</i> -BuLi, Et ₂ O, 18 h, r.t. 2. 5.0 eq Tf ₂ O, 3 d, r.t. 3. Wässrig aufgearbeitet, organisches Lösungsmittel bei 40 °C entfernt, CC*	Zersetzung beim Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, 2% Ausbeute nach CC*
12	1. 5.0 eq MeLi, 30 min, –28 °C → 2 d, r.t. 2. 5.0 eq Tf ₂ O, –50 °C → 4 d, r.t. 3. CC*	Sehr langsame Lithiierung, 6% Produkt nach CC*

*CC = Säulenchromatographische Aufreinigung, Laufmittel DCM

Abbildung 60 zeigt anhand von ¹H-NMR-Spektren die zeitliche Zersetzung von **DDP 8** in Gegenwart von einem Überschuss Tf₂O. Durch Protonierung oder Triflylierung des Pyridin-Stickstoffatoms werden die *alpha*-Positionen des DDPs aktiviert und Zersetzungsreaktionen durch nukleophile Substitution begünstigt.

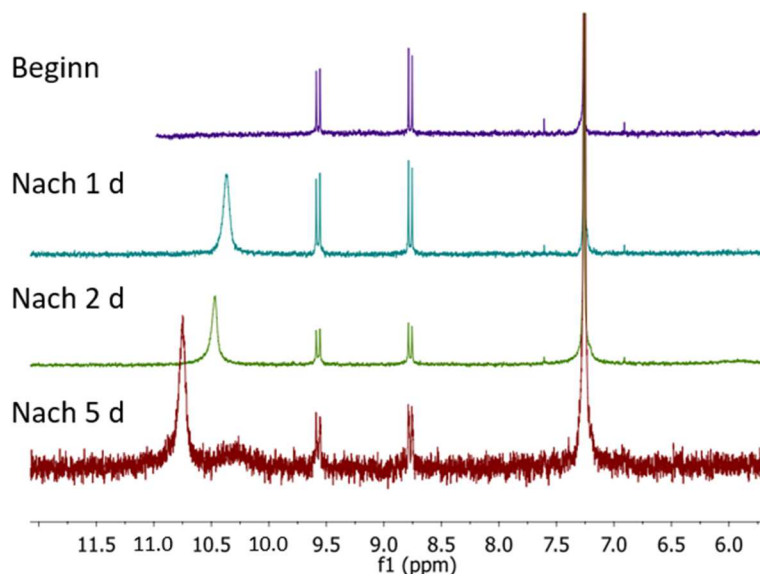
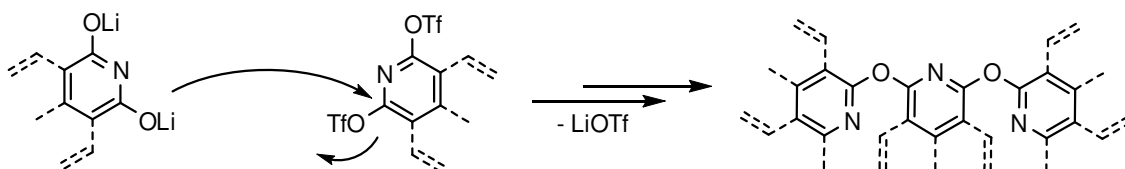


Abbildung 60: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) von **DDP 8** mit einem Überschuss Tf_2O zu Beginn, nach einem, zwei und nach fünf Tagen in Lösung.

Einen Beleg für derartige Nebenreaktionen konnte durch die Isolierung eines Nebenprodukts erhalten werden. $\text{DDP}(\text{OTf})_3(\text{OEt})$ (**DDP 9**) mit drei Triflat- und einer Ethoxyfunktion in *alpha*-Position wurde mittels ^1H -, ^1H -COSY-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie in einem Gemisch aus **DDP 8** und **DDP 9** charakterisiert (Abbildung 61). Die Ethoxy-Gruppe wurde wahrscheinlich über LiOEt eingeführt, die aus der Etherspaltung von Diethylether durch *n*-BuLi entstehen kann. **DDP 9** zeigt im ^1H -COSY-NMR-Spektrum vier isolierte, koppelnde Systeme mit je zwei aromatischen Protonen, so dass keine Kernsubstitution vorliegt. Bei letzterem wäre mindestens ein Singulett eines Protons ohne ^1H - ^1H -Kopplung zu erwarten.

Nicht nur eine Reaktion mit Ethoxyfunktionen aus der Etherspaltung, sondern auch eine Reaktion der Lithiumalkoholat-Funktionen des entschützten DDPs mit **DDP 8** analog zur WILLIAMSON-Ethersynthese ist naheliegend. Die dabei entstehenden DDP-Polymere erklären gut die Bildung eines unlöslichen und unreaktiven Feststoffs während der Synthese (Schema 56).



Schema 56: Schematische Darstellung der Etherbildung als Nebenreaktion der Synthese von **DDP 8**.

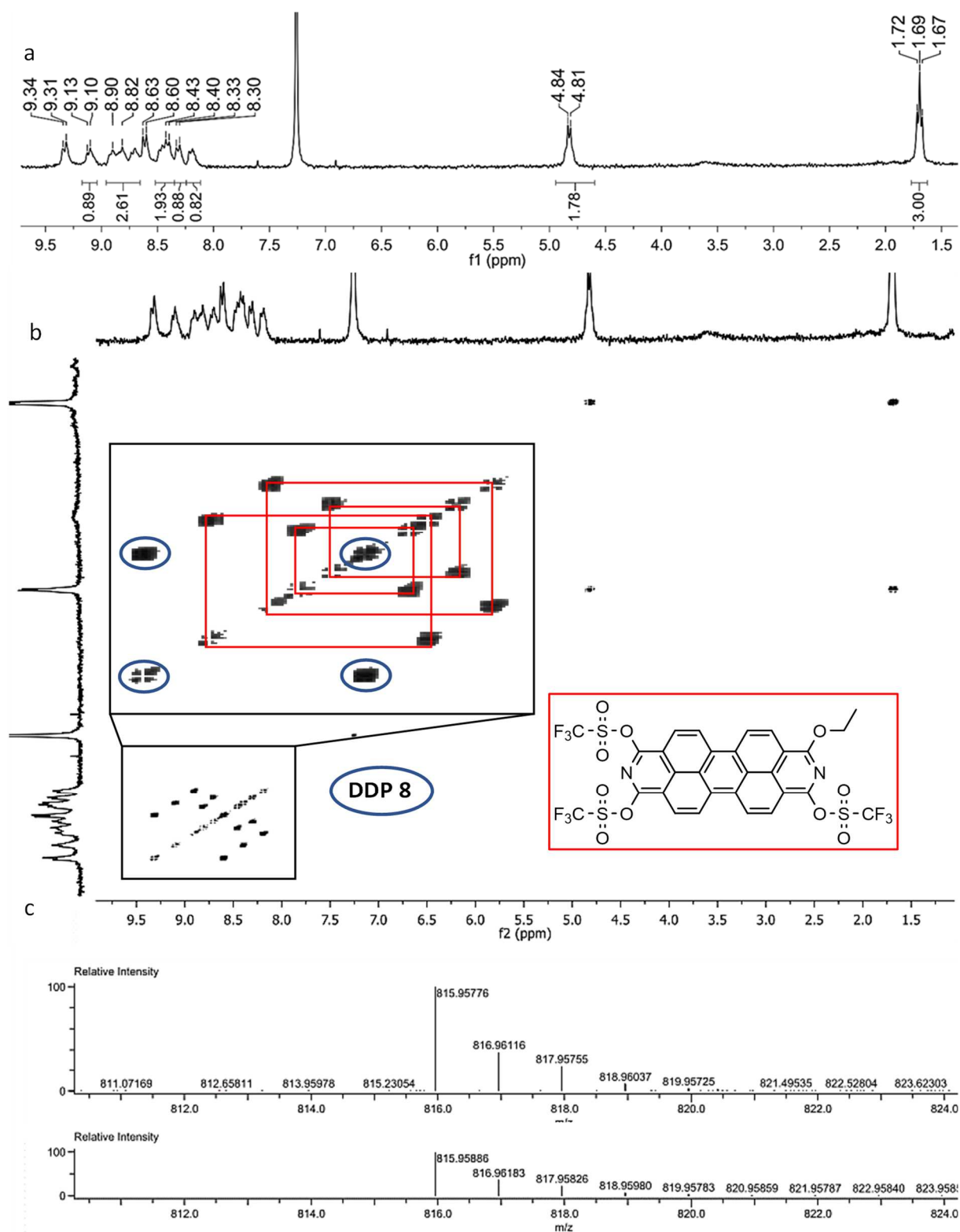


Abbildung 61: (a) ^1H -NMR- und (b) ^1H -COSY-NMR-Spektrum (CDCl_3 , 300 K, 300 MHz). (c) FD(+)-HRMS-Spektrum von **DDP 9**. Beide NMR-Spektren zeigen, dass **DDP 8** (blau umrandet) als Verunreinigung enthalten ist.

Um die Etherspaltung von Diethylether zu vermeiden, wurde Methyllithium (MeLi) als Lithiierungsmittel eingesetzt (Tabelle 11, #12). Die Lithiierung verlief in Diethylether jedoch sehr langsam und nur 6% **DDP 8** konnten nach Triflylierung und Aufreinigung erhalten werden.

Durch langsame Zugabe von $\text{ Tf}_2\text{O}$ sollte dessen Konzentration im Reaktionsverlauf niedrig gehalten und eine Reaktion des Produkts mit $\text{ Tf}_2\text{O}$ verhindert werden. Mittels Spritzenpumpe wurden bei einer Zutropfgeschwindigkeit von 2 mL pro Stunde bei mehrfacher Durchführung die besten Ausbeuten erzielt. Nach erfolgreichem Reaktionsverlauf, der gut mittels ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie verfolgt werden kann, besteht die darauffolgende Herausforderung in der Isolierung von **DDP 8**. Während aromatische Triflate häufig wässrig an Luft aufgearbeitet werden können, führt ein solches Vorgehen bei **DDP 8** häufig zur vollständigen Zersetzung des Produkts. Zahlreiche Versuche haben gezeigt, dass durch eine schnelle säulenchromatographische Aufarbeitung (innerhalb weniger Minuten über getrocknetes Kieselgel^a) das Produkt in niedrigen Ausbeuten rein erhalten werden kann. Das für organische Produkte übliche Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer führt jedoch unweigerlich zur Zersetzung des Produkts, was mit einem stechenden Geruch und der Bildung eines dunklen unlöslichen Feststoffs einhergeht. Als getrockneter Feststoff hingegen ist das Produkt mehrere Tage an Luft stabil. Insgesamt ist von einer säulenchromatographischen Aufreinigung abzuraten, da die Ausbeuten bei dieser Methode stark schwanken. Stattdessen hat sich gezeigt, dass unter inerten Bedingungen zunächst eine Heißeextraktion mit unpolaren Lösungsmitteln (Hexan, Pentan) zum Entfernen löslicher Nebenprodukte führt und anschließend eine Heißeextraktion mit mäßig polaren Lösungsmitteln (Toluol, THF) das Produkt in guter Reinheit und Ausbeute liefert. Die Reinheit des Produkts wird durch Umkristallisieren aus Chloroform oder DCM noch einmal verbessert.

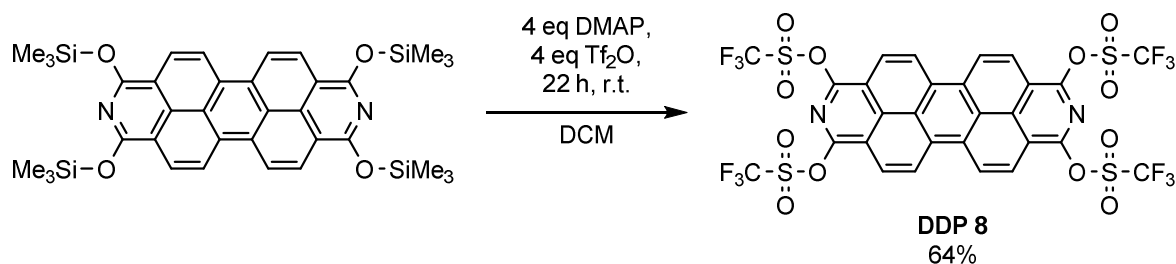
5.2.2 Basenkatalysierte Eintopfsynthese von DDP-Tetratriflat

Ohne eine vorangehende Lithiierung wurde **DDP 8** aus **DDP 1** in Gegenwart von Basen mit $\text{ Tf}_2\text{O}$ erhalten. Während Pyridin bei der Triflylierung von Alkoholen eine Standardbase ist, führt diese bei der Umsetzung von **DDP 1** oder **DDP 6** mit $\text{ Tf}_2\text{O}$ hauptsächlich zur Bildung von *N*-Triflyl-Pyridinium-triflat, was anhand von ^1H -NMR-Spektren identifiziert wurde. Da Pyridin auch in nukleophilen Substitutionsreaktionen mit Triflaten reagiert, wurde von dessen Verwendung als Base Abstand genommen. In Tabelle 12 sind ausgewählte Reaktionsbedingungen zusammengefasst.

Der Einsatz stärkerer Basen wie DMAP und DBU hingegen führte zur Bildung von **DDP 8** in vergleichsweise hohen Ausbeuten (bis zu 64%), wobei DMAP in der Regel höhere Ausbeuten als DBU lieferte. Zwar sind katalytische Mengen einer Base (0.4 Äquivalente) für die vollständige Umsetzung zum Produkt ausreichend, jedoch kann bei einer äquimolaren Umsetzung die Reaktionsdauer von

^a Das Kieselgel wurde mehrere Tage bei 160 °C und 10^{-3} mbar getrocknet.

mehreren Tagen auf etwa einen Tag verkürzt werden. Der Einsatz solcher Basen ist essentiell, da ohne sie auch bei erhöhten Temperaturen von bis zu 85 °C keine Bildung von **DDP 8** stattfindet. Damit ist diese Methode in der Reaktionsführung langsamer als die Umsetzung über die Lithiumsalz-Route. Die höheren Ausbeuten gleichen diesen Nachteil jedoch aus. Schema 57 zeigt die Reaktionsbedingungen einer optimierten Synthese von **DDP 8**. Anzumerken ist, dass die Reaktionslösung bei dieser Methode intensiv grün ist und bei gezieltem Luftkontakt ein schneller Farbwechsel nach orange beobachtet wird, ohne dass eine Änderung des NMR-Spektrums stattfindet.



Schema 57: Darstellung von **DDP 8** ausgehend von **DDP 1** in einer Eintopfsynthese in Gegenwart von DMAP.

Tabelle 12: Ausgewählte basenkatalysierte Umsetzungen von DDP(OSiMe₃)₄ mit Tf₂O zu **DDP 8**.

#	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
1	4.0 eq Pyridin, 4 eq Tf ₂ O, DCM, 24 h, r.t.	Bildung von <i>N</i> -Triflyl-Pyridiniumtriflat
2	15.6 eq Tf ₂ O, 18 h, r.t. → 6 h, 85 °C	Kein Umsatz bei r.t. ohne Base, Zersetzung bei 85 °C, keine Produktbildung
3	1.0 eq DMAP, 4 eq Tf ₂ O, DCM, 2 h, -78 °C → 24 h, r.t.	Bildung eines Produktgemisches, enthält DDP 8
4	0.9 eq DMAP, 10 eq Tf ₂ O, DCM, 20 h r.t., CC*	Bildung von TMSOTf, Produktgemisch enthält DDP 8 , CC* über basisches Al ₂ O ₃ führt zu Zersetzung
5	8.0 eq <i>n</i> -Bu ₄ NF@SiO ₂ , 4.0 eq Tf ₂ O, DCM, 20 h, r.t.	Bei Fluoridzugabe Bildung einer blauen Suspension, bei Tf ₂ O-Zugabe Bildung einer violetten Suspension, keine Produktbildung
6	8.0 eq DMAP, 9.6 eq Tf ₂ O, DCM, 20 h, r.t.	Bildung einer schwarzen Suspension, zu viel DMAP und Tf ₂ O eingesetzt
7	4.0 eq DMAP, 4.0 eq Tf₂O, DCM, 22 h, r.t.	64% Ausbeute
8	0.4 eq DMAP, 4.2 eq Tf ₂ O, DCM, 72 h, r.t., wässrige Aufarbeitung und CC*	3% Ausbeute isoliert
9	0.4 eq DBU, 4.2 eq Tf ₂ O, 40 h, r.t., wässrige Aufarbeitung	Nach 40 h Produkt gebildet; Zersetzung bei Aufarbeitung

*CC = Säulenchromatographische Aufreinigung, Laufmittel DCM

Die beschriebenen Syntheserouten liefern ausreichende Mengen von **DDP 8** für weitere Funktionalisierungen. Allerdings wäre eine direkte Synthese aus dem aus PTCDI *in situ* erzeugten

DDP(ONa)₄ wünschenswert, ohne einen Umweg über **DDP 1** und **DDP 7**. Im Rahmen der Syntheseoptimierungen zeigte sich jedoch, dass eine Eintopfreaktion das Produkt nur in geringen Ausbeuten liefert. Zwar wird die Bildung einer grünblau fluoreszierenden Lösung bei der Zugabe von Tf₂O zu reduziertem PTCDI beobachtet und das Produkt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen, aber die höhere Reaktivität von **DDP 8** im Vergleich zu **DDP 1** führt dazu, dass gebildetes Produkt und Tf₂O durch nicht vollständig umgesetztes Natrium zersetzt werden. Auch eine Reaktion von DDP(ONa)₄ mit triflyliertem DDP zu DDP-Ethern kann zur Senkung der Ausbeute beitragen.

Verwendet man hingegen isoliertes reduziertes PTCDI, aus dem nicht umgesetztes Natrium entfernt wurde, erhält man **DDP 8** in einer Ausbeute von etwa 5%. Dabei ist die Ausbeute und Selektivität der Reaktion in DCM höher als in Diethylether. Zwar ist die Ausbeute relativ niedrig, jedoch rechtfertigt in diesem Fall eine einfache Aufarbeitung durch Filtration der Reaktionslösung und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels eine zukünftige Optimierung dieser Syntheseroute, so dass der Weg über das **DDP 1** nicht mehr erforderlich ist. Eine hohe Priorität sollte eine Eintopfsynthese mit C₈K als Reduktionsmittel haben, weil hierbei möglicherweise die Zersetzung von Tf₂O durch das Reduktionsmittel verringert wird.

Weitere Versuche zur Synthese von **DDP 8** wurden ausgehend von DDP(OH)₄ durchgeführt, wie sie klassisch für die Synthese von Triflaten aus Alkoholen beschrieben werden. Während die Synthese in Gegenwart von Triethylamin oder Pyridin nicht zur Produktbildung führten, wurde **DDP 8** durch Reaktion von DDP(OH)₄ in einem Gemisch aus Toluol und wässriger K₃PO₄-Lösung (30%) mit einem Überschuss Tf₂O (48 Äquivalente) bei 0 °C in Spuren erhalten. Bemerkenswert dabei ist, dass noch nach 18 Stunden isolierbares Produkt in der wässrigen Reaktionslösung enthalten war.

5.2.3 Strukturelle und elektronische Eigenschaften

Kristalle von **DDP 8** wurden aus einer gesättigten DCM-Lösung bei 4 °C erhalten und mittels XRD-Analyse charakterisiert (Abbildung 62). Die Bindungslängen und Bindungswinkel der aromatischen Gerüsts unterscheiden sich wenig von den Werten bei **DDP 1**. Eine Verkürzung der C-N-Bindungen im Vergleich zu **DDP 1** führt zu einem stärker verzerrten Pyridinring (C-N-C-Innenwinkel 115° *versus* 118°).

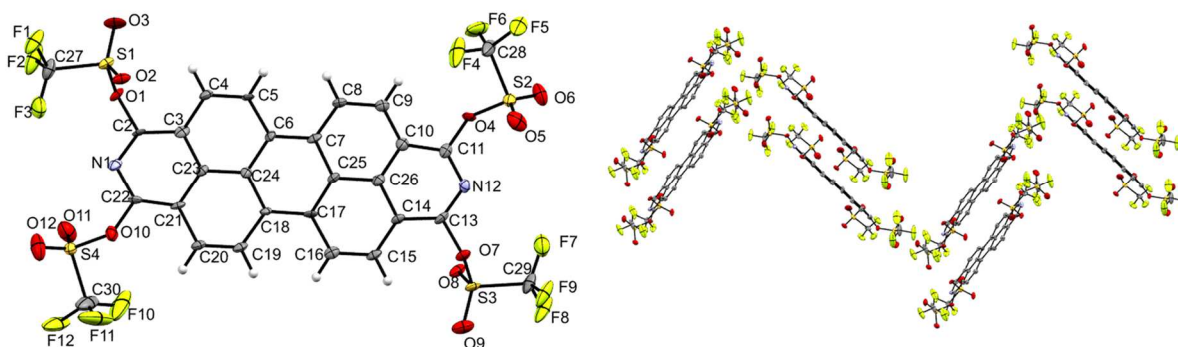


Abbildung 62: Molekülstruktur (links) von **DDP 8** und molekulare Anordnung in der Kristallstruktur (rechts). Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Während die molekularen Parameter vom Substituenten kaum beeinflusst werden, unterscheidet sich die Packungsstruktur des **DDP 8** mit einem Fischgräten-Muster deutlich von den linearen Anordnungen der DDP-Silylether. Der intermolekulare Abstand der aromatischen Systeme ist mit 3.40 Å sehr ähnlich zu **DDP 1** (3.37 Å).

Tabelle 13: Bindungslängen und Bindungswinkel von **DDP 8** angegeben in Å und °.

C2-N1	1.314(10)	C8-C9	1.373(10)	N1-C2-C3	127.5(6)
C2-C3	1.392(10)	C9-C10	1.402(10)	N1-C2-O1	114.7(6)
C2-O1	1.430(8)	C10-C11	1.409(10)	C3-C2-O1	117.8(6)
C3-C4	1.426(11)	C10-C26	1.418(11)	C2-C3-C23	115.4(7)
C4-C5	1.343(10)	C11-N12	1.308(9)	C2-N1-C22	115.2(6)
C5-C6	1.446(9)	C11-O4	1.394(9)	C2-O1-S1	120.1(4)
C6-C7	1.420(10)	C17-C18	1.434(10)	C21-C23-C3	119.2(6)
C6-C24	1.422(10)	O1-S1	1.575(5)	N1-C22-C21	126.1(6)
C7-C8	1.416(10)	O4-S2	1.600(5)	C13-N12-C11	117.3(6)
C7-C25	1.429(9)				

Die elektronischen Eigenschaften des **DDP 8** wurden mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie charakterisiert. Das Absorptionsmaximum von **DDP 8** in DCM liegt bei 455 nm und ist im Vergleich zu **DDP 1** um 35 nm blauverschoben. Das Emissionsspektrum ist spiegelbildlich zum Absorptionsspektrum und besitzt ein Maximum von 473 nm (Abbildung 63). Damit liegt die Emission von **DDP 8** im blauen Bereich des sichtbaren Lichts. Die STOKES-Verschiebung beträgt 22 nm und ist vergleichbar mit **DDP 1**.

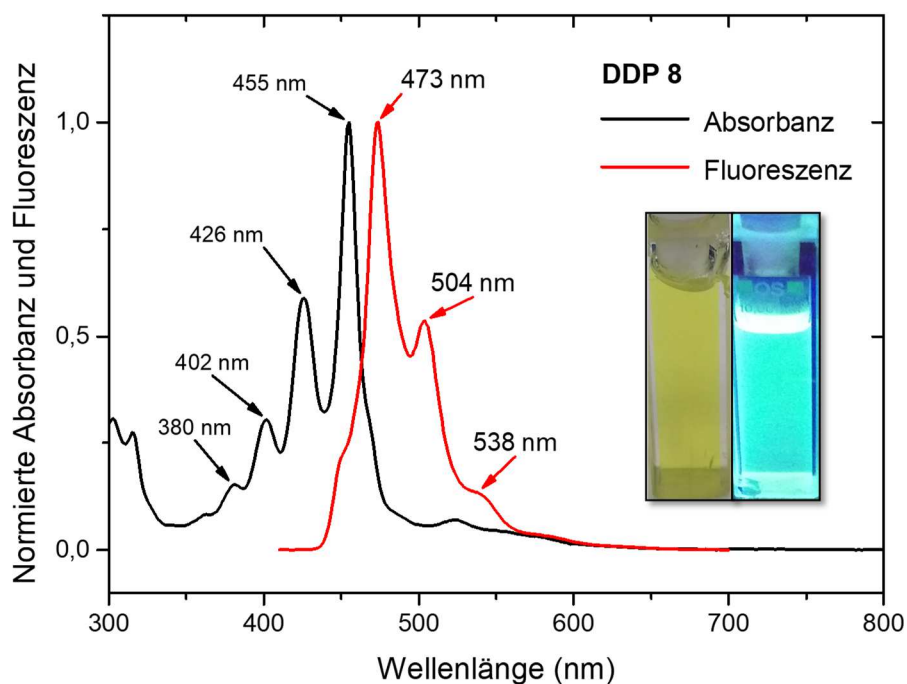


Abbildung 63: Normiertes Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **DDP 8** in DCM bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$. Im Bild ist die Dichlormethanolösung von **DDP 8** unter Umgebungslicht und unter UV-Licht ($\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$) gezeigt.

TDDFT-Rechnungen ermöglichen eine Interpretation der Absorptionsspektren. Sie zeigen für **DDP 8** im sichtbaren Absorptionsbereich zwei Banden bei je 436 nm und 421 nm, wobei die Oszillatorstärke des ersten Übergangs etwa 20-mal höher ist. Die 436 nm-Bande entspricht zu 90% einem HOMO \rightarrow LUMO-Übergang und zu 6% einem HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 Übergang. Weitere Banden im UV-Bereich stellen mehrere Anregungen unter Beteiligung energetisch niedriger und höher liegender Orbitalen dar. Sie sind im Anhang dieser Arbeit zusammengefasst.

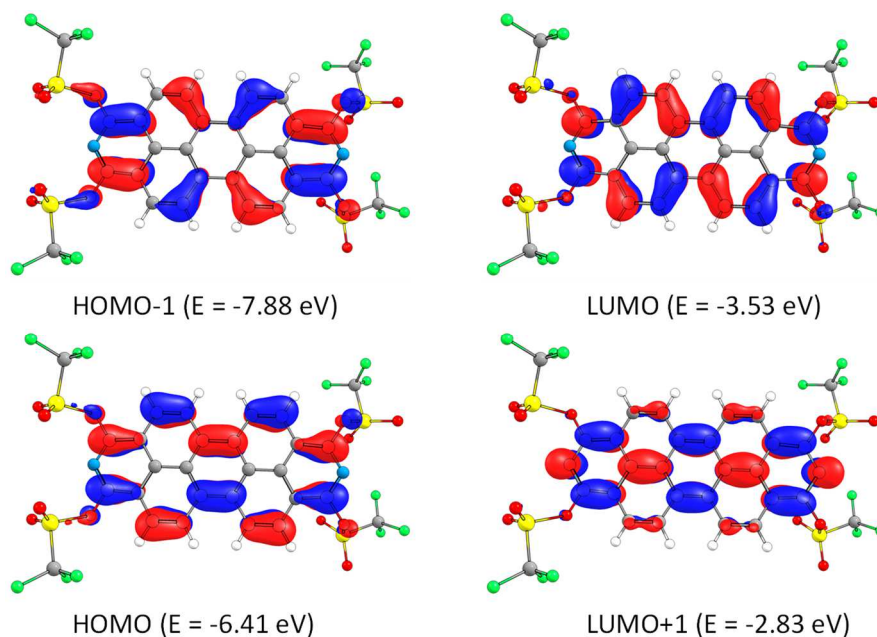


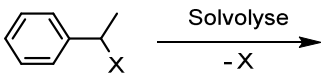
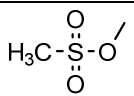
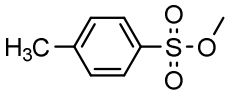
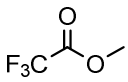
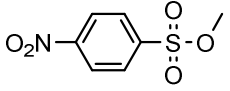
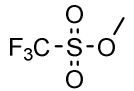
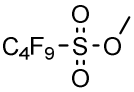
Abbildung 64: Mittels DFT-Rechnungen (def2-TZVPP/PBE0) ermittelte Grenzorbitale von **DDP 8** und ihre Energien.

Durch den Vergleich der Energien der Grenzorbitale von **DDP 8** (Abbildung 64) und **DDP 1** wird deutlich, dass die elektronenziehenden Triflate zu einer Absenkung des HOMOs um 1.7 eV und des LUMOs um 1.6 eV führen. Der berechnete HOMO-LUMO-Abstand beträgt 2.87 eV bzw. 431 nm und ist damit um 0.07 eV größer als der des **DDP 1**. Damit wird gezeigt, dass elektronenziehende Substituenten in *alpha*-Position zur Senkung der HOMO- und LUMO-Energien und zu einem größeren HOMO-LUMO-Abstand führen können. Dies ist der erste Beleg für die direkte Beeinflussung der optischen Eigenschaften von DDPs durch Modifikation der *alpha*-Substituenten.

5.2.4 Versuche zur Darstellung weiterer Sulfonsäure-Derivate

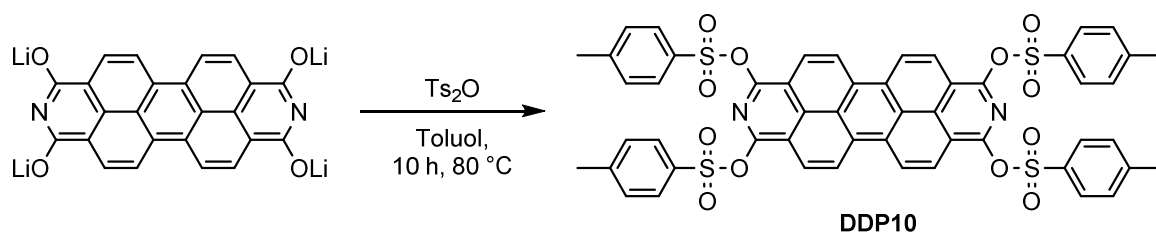
Triflate sind vielseitige und reaktive Ausgangsverbindungen für weiterführende Funktionalisierungen. Sie gehören zu den besten Abgangsgruppen wie Tabelle 14 anhand der relativen Reaktivitäten verschiedener funktioneller Abgangsgruppen am Beispiel der Solvolyse von 1-Phenylethylestern und -halogeniden zusammenfasst. Ihr Nachteil ist ein relativ hoher Preis von Triflylierungsreagenzien. Deshalb ist die Einführung zum Beispiel von Tosylaten ausgehend von *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (TsCl) oder *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid eine interessante Alternative zum Einsatz von Tf₂O.

Tabelle 14: Relative Raten der Solvolyse von 1-Phenylethylestern und -halogeniden in 80% Ethanol/Wasser bei 75 °C.^[249-250]

<div style="text-align: center;">  </div>			
Abgangsgruppe	k _{rel}	Abgangsgruppe	k _{rel}
F	9·10 ⁻⁶		3·10 ⁴
Cl	1		3.7·10 ⁴
	2		4.4·10 ⁵
Br	1.4·10 ¹		1.4·10 ⁸
I	9.1·10 ¹		2.8·10 ⁸

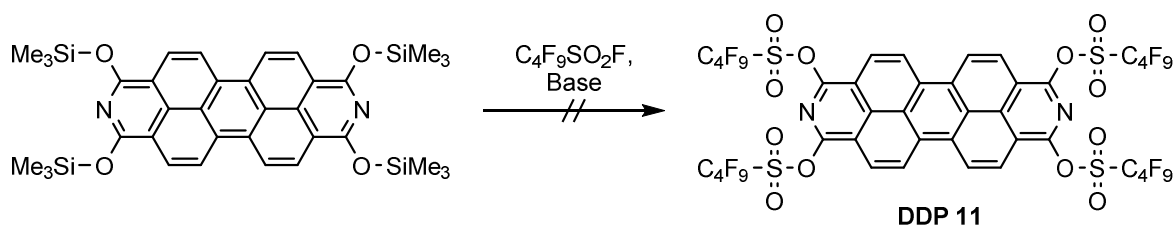
Es zeigte sich, dass TsCl für die Umsetzung mit reduziertem PTCDI (sowohl mit dem Lithium- als auch dem Natriumsalz) nicht ausreichend reaktiv ist. Reaktionen in Diglyme bei bis zu 80 °C führten nicht zur Bildung eines DDP-Sulfonates. Zwar wurde nach vier Tagen bei 80 °C bei der Umsetzung des mit Natrium reduzierten PTCDis und TsCl eine schwache grüne Fluoreszenz als Hinweis einer Reaktion beobachtet, jedoch konnte hier kein Produkt nachgewiesen werden. Deshalb wurde Ts₂O als

reaktiveres Tosylierungsmittel mit **DDP 7** bei 80 °C in Toluol umgesetzt, so dass das Tetratosylat **DDP 10** aus der grün-fluoreszierenden Reaktionslösung massenspektrometrisch nachgewiesen wurde (siehe Schema 58). Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Funktionalisierungen des **DDP 10** durchgeführt. Jedoch ist der potentielle Zugang zu dieser Verbindung eröffnet, so dass weiterführende Arbeiten für den Einsatz von **DDP 10** in Kupplungsreaktionen und für die nukleophile Substitution in *alpha*-Position durchgeführt werden können. Weitere Versuche sollten sich dem Einsatz reaktiver Aktivester wie etwa [Ts-DMAP]OTs oder [Ts-DMAP]Cl widmen.



Schema 58: Darstellung von **DDP 10** ausgehend von **DDP 7**.

Versuche zur Darstellung weiterer DDP-Sulfonsäureester waren nicht erfolgreich. Tabelle 15 fasst die durchgeführten Umsetzungen mit Perfluorbutansulfonsäurefluorid (NfF) zusammen. Zum einen wurde **DDP 1** als Edukt in Variationen von Literaturvorschriften für die DBU-katalysierte Umsetzungen von Silylphenylether mit Sulfonsäurefluoriden (SuFEx-Reaktion) eingesetzt.^[251-253] Zum anderen wurden isolierte oder *in situ* generierte Alkalimetallsalze des reduzierten PTCDI eingesetzt. In keinem Fall konnte die Bildung von **DDP 11** nachgewiesen werden. Allein bei einer Umsetzung von **DDP 1** mit einem Überschuss von NfF bildete sich eine grünblau fluoreszierende Lösung, die als Hinweis auf eine Reaktion verstanden werden kann.



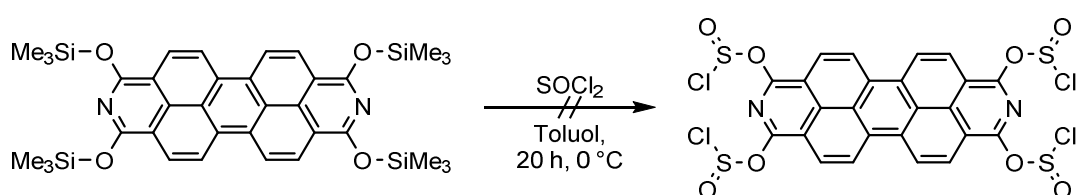
Schema 59: Versuchte Darstellung von **DDP 11**.

Der Einsatz von Perfluorbutansulfonsäureanhydrid (Nf₂O) oder eines entsprechenden Aktivesters sollte zukünftig näher untersucht werden. Es wird erwartet, dass **DDP 11** noch elektronenärmer als **DDP 8** ist und damit eine energieärmere Absorptions- und Emissionsbande und eine geringere Stabilität gegenüber Hydrolyse besitzt.

Tabelle 15: Versuche zur Darstellung von **DDP 11** mit Perfluorbutansulfonsäurefluorid (NfF).

#	Reaktionsbedingungen	Ergebnisse
1	1. PTCDI, 4.4 eq C ₈ K, THF, 2 h, reflux 2. 5.0 eq NfF, 1 h, reflux 3. Pyridin (xs), 2 d, r.t.	Keine Bildung eines löslichen Produkts.
2	DDP 1 , 4.0 eq NfF, DCM, 18 h, 0 °C	Kein Umsatz von DDP 1 beobachtet.
3	1. DDP 1 , 4.0 eq NfF, DCM, 24 h, 0 °C 2. 0.4 eq DBU	Bei Zugabe von DBU Rotfärbung der Lösung, aus der bei Luftkontakt violetter Feststoff ausfällt.
4	DDP 1 , 4.0 eq NfF, 0.8 eq DBU, MeCN, 8 h, r.t. → 4 h, 70 °C	Bildung eines unlöslichen violetten Feststoffs.
5	1. DDP 1 , NfF(xs), 100 °C 2. Toluol-Zugabe, 18 h, 90 °C 3. 1 eq DBU, 48 h, 90 °C	Nach Zugabe von DBU Bildung einer gelblichen Lösung mit grünblauer PL, kein Produkt nach Aufarbeitung.
6	1. DDP 1 , 4 eq NfF, 0.5 eq TBAF, THF, 18 h, 55 °C 2. 0.1 eq CsF, DMF, 1 h, 145 °C → 18 h, r.t.	Kein Umsatz in Gegenwart von TBAF, bei Zugabe von CsF bildete sich eine violette DMF-Lösung, keine Produktbildung.
7	1. DDP(ONa)₄ , 5.0 eq NfF, Et ₂ O, 6 h, 0 °C 2. DBU 3. Pyridin, 18 h, r.t.	Auch in Gegenwart aktivierender Basen wurde keine Bildung von löslichen Produkten beobachtet.

Weiterhin wurden Umsetzungen von Thionylchlorid SOCl₂ mit **DDP 1** und **DDP 7** durchgeführt, um das mögliche Hydrolyseprodukt in wasserlösliche Sulfite der Form DDP(OSO₂⁻)₄ zu überführen und um es für Halogenid-Substitutionsreaktionen verwenden zu können. Während die Chlorierung von primären Alkoholen und Carbonsäuren zu den entsprechenden Alkyl- und Acylchloriden literaturbekannt ist, wurde eine direkt Chlorierung von aromatischen Alkoholen durch SOCl₂ bisher nicht beschrieben. Die aktivierte *alpha*-Position des DDPs ist jedoch für nukleophile Substitutionen zugänglich und dementsprechend ein Kandidat für eine Chlorierung durch SOCl₂ in Gegenwart weiterer Chloride. Die Umsetzung mit **DDP 1** in Toluol bei 0 °C führte innerhalb weniger Minuten zur Bildung eines roten Niederschlags (Schema 60). Das ¹H-NMR-Spektrum des Produkts zeigte keine Signale der Trimethylsilylprotonen mehr, was auf eine vollständige Desilylierung hindeutet. Zusätzlich wurde im aromatischen Bereich nur zwei Dubletts bei 8.43 ppm und 8.48 ppm in Toluol beobachtet, die nicht zum Signalsatz von **DDP 1** gehören. Die NMR-Spektren sprechen für die Bildung des gewünschten Produkts, jedoch zersetzte es sich rasch bei Luftkontakt zu einem unlöslichen violetten Feststoff.



Schema 60: Umsetzung von **DDP 1** mit SOCl₂.

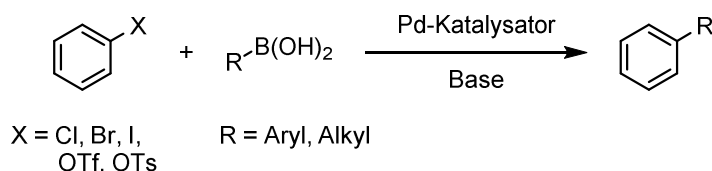
Die Umsetzung des Lithiumsalzes **DDP 7** in DCM in Gegenwart von DMF bei 0 °C führte zur Bildung eines orange-braunen Feststoffs, der in nicht getrockneten Lösungsmitteln rasch zu einem schwarzen unlöslichen Feststoff zersetzt wurde. APCI-MS-Spektren zeigen Fragmente mit $\Delta m/z = 74$, was auf eine mögliche Abspaltung von DMF hindeutet. Die *in situ* stattfindende Aktivierung von DMF könnte möglicherweise zu DDP-DMF-Addukten geführt haben. Eine Optimierung der Umsetzung mit Thionylchlorid erscheint sinnvoll, da ein potentiell vielversprechendes Produkt erhalten werden kann.

5.3 Tetraaryl-2,9-diazadibenzoperylene

Die Synthese polyzyklischer heteroaromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs, englisch PAHs) und von molekularem Nanographen findet in den letzten zehn Jahren in der Literatur wachsende Beachtung. PDIs sind etablierte Grundbausteine für die Synthese größerer PAHs.^[28] Es wird im Folgenden gezeigt, dass auch DDPs ausgehend von **DDP 8** als Baustein für den Aufbau größerer heteroaromatischer Strukturen geeignet sind, deren optische und elektronische Eigenschaften durch die Einführung verschiedener Aryl-Substituenten beeinflusst werden können.

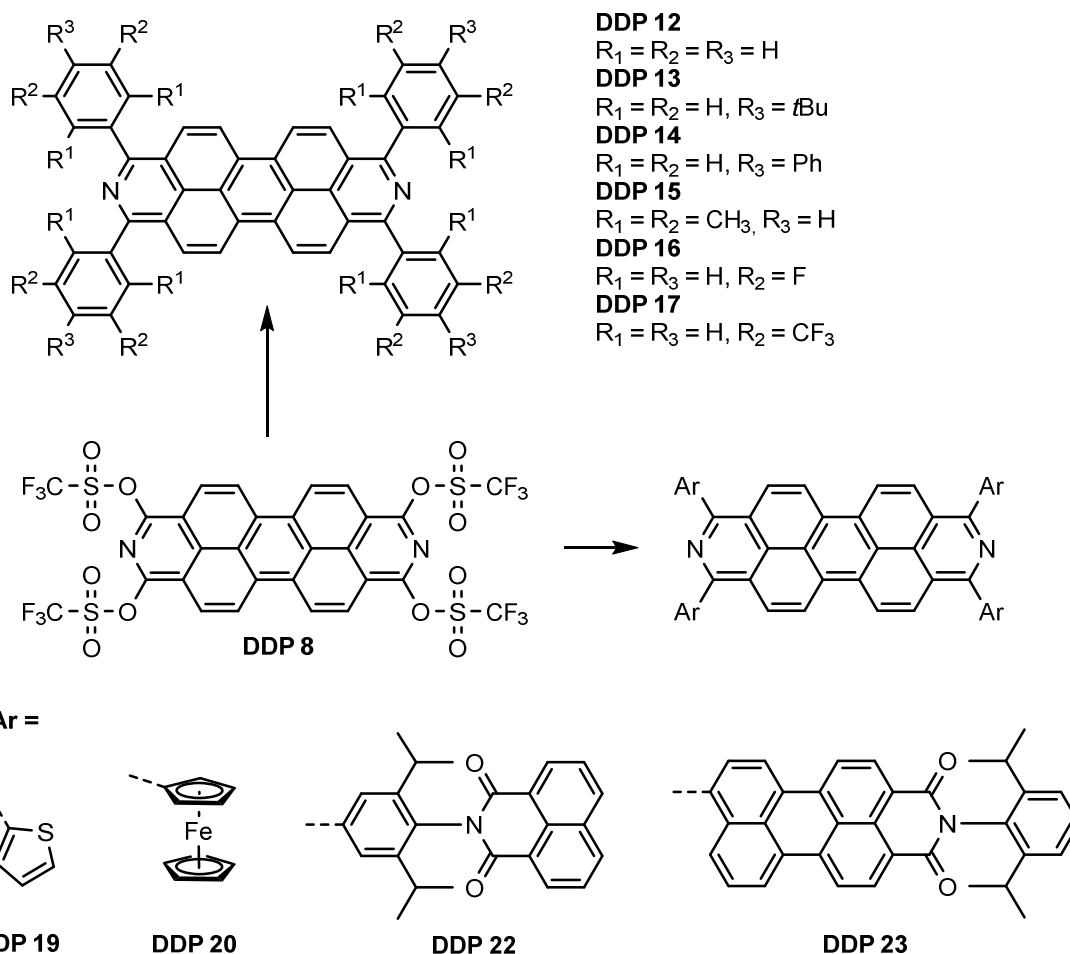
Als C-C-Kupplungsmethode erster Wahl bietet sich die SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplungsreaktion zur Umsetzung von **DDP 8** an (Schema 61). Sie gehört auf Grund der Toleranz vieler funktioneller Gruppen zu den wichtigsten Reaktionen in der organischen Synthese. Dementsprechend wurde eine Vielzahl an Reaktionsbedingungen (Katalysator, Base, Additiv, Lösungsmittel, Temperatur) in der Literatur für die Synthese von Biarylen beschrieben,^[254-257] die auf die Modifikation von DDPs übertragbar sein sollten.

Aryl-Triflate werden als vielseitige Ausgangsverbindungen in Kupplungsreaktionen eingesetzt, sind aber im Vergleich zu Halogeniden deutlich seltener untersucht worden. Ihre Reaktivität für die SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion folgt in etwa der Reihe $\text{Ar-I} \gg \text{Ar-Br} > \text{Ar-OTf} \gg \text{Ar-Cl} \gg \text{Ar-OTs}$.^[258] Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit Syntheseprotokolle verwendet, die an die Umsetzung von Arylbromiden angelehnt sind. Eine weitere Besonderheit der DDP-Triflate ist die vierfache Kreuzkupplung an einem Molekül, die bisher nur selten beschrieben wurde.^[259-261]



Schema 61: Vereinfachte Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion.^[262]

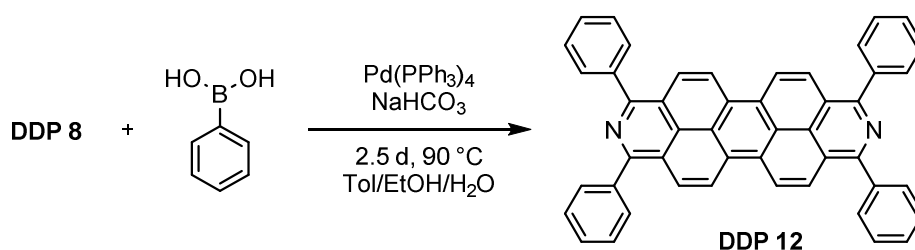
Die Synthesebedingungen der Aryl-DDPs wurden zunächst am einfachsten Aryl-DDP durch Einführung von Phenylsubstituenten (**DDP 12**) optimiert und führten im Rahmen dieser Arbeit zu den in Schema 62 gezeigten elektronenreichen und elektronenarmen Aryl-DDPs.



Schema 62: Übersicht der synthetisierten Aryl-DDPs.

5.3.1 Synthese und Eigenschaften von Tetraaryl-2,9-diazadibenzoperylenen

Die Synthese des ersten Tetraaryl-DDPs gelang durch die Umsetzung von **DDP 8** mit Phenylboronsäure in Gegenwart von $Pd(PPh_3)_4$ und Na_2CO_3 in Toluol/Wasser (1:1). Sie lieferte ein Produktgemisch, aus dem 1,3,8,10-Tetraphenyl-2,9-diazadibenzoperylen **DDP 12** massenspektrometrisch nachgewiesen wurde (Tabelle 16, #1). Jedoch enthielt das Rohprodukt mindestens zwei verschiedene DDP-Verbindungen, die auf Grund fast identischer R_f -Werte nicht voneinander getrennt werden konnten. Schema 63 zeigt die im Laufe der Arbeit optimierte Synthese von **DDP 12**.



Schema 63: Synthese von Tetraphenyl-DDP **DDP 12**.

Um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden, wurden verschiedene Katalysatoren, Basen und Lösungsmittel untersucht (Zusammenfassung in Tabelle 16). Es zeigte sich jedoch, dass bei den durchgeführten Reaktionen die Bildung von Nebenprodukten bislang nicht vermieden werden kann. Zuverlässige Vorhersagen zum Reaktionsergebnis eines unbekannten Systems sind schwierig, da die Wahl der Base bei der SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion im Allgemeinen empirisch erfolgt. Es wurde deutlich, dass die für die Kupplung aromatischer Kohlenwasserstoffe häufig verwendeten, reaktiven *tert*-Butanolate für die Umsetzung mit **DDP 8** ungeeignet sind, da sie zur Zersetzung des Edukts **DDP 8** und Bildung eines violetten Feststoffs führen (Tabelle 16, #3 und #4).

Die milderen (Hydrogen-)Carbonat- und Phosphat-Basen führen hingegen zur Bildung von **DDP 12** in guten Ausbeuten. Der Einfluss des Katalysators unter diesen Bedingungen scheint eine untergeordnete Rolle zu spielen, da sowohl Pd(0)- mit monodentaten als auch Pd(II)-Katalysatoren mit bidentaten Phosphinliganden und Allyl- und NHC-Liganden zur Produkt lieferten. Die Reaktionsdauer kann verkürzt und die Reaktionstemperatur gesenkt werden, wenn der NHC-stabilisierte Palladiumkomplex CX 31^a eingesetzt wird. Auch die Umsetzung mit NiCl₂(dppe) als Katalysator führte zur Bildung von Produkt in Spuren. Aus der Literatur ist bekannt, dass Reaktionen in Gegenwart von Wasser bei Umsetzungen von Heteroaromaten bessere Ergebnisse liefern. Ein möglicher Grund dafür ist, dass *N*-Heteroaromaten bevorzugt Wasserstoffbrücken bilden, anstatt durch Koordination an den Katalysator diesen zu deaktivieren.^[263] So zeigte sich auch, dass die höchsten Ausbeuten in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol, Ethanol und Wasser nach zwei bis drei Tagen bei 95 °C erhalten werden. Zur Steigerung der Ausbeute kann der Wechsel auf ein wasserfreies Reaktionsmedium sinnvoll sein, da eine mögliche Hydrolyse des Tetratriflats **DDP 8** so vermieden werden könnte.

Eine einfache Aufarbeitung wurde entwickelt, bei der die Reaktionslösung über Kieselgel mit DCM eluiert und das erhaltene Produkt mit heißem Toluol gewaschen und umkristallisiert wurde. Die Filtration über Kieselgel ermöglicht das Abtrennen von zersetztem, unlöslichem DDP und der anorganischen Base, während durch die Umkristallisation Arylboronsäuren und der Palladiumkatalysator entfernt werden. Zwar bleibt ein Teil des Produkts im Toluol-Filtrat zurück, doch alle Verunreinigungen können so entfernt werden. Diese einfache Aufarbeitungsmethode wurde erfolgreich auf die Synthese von **DDP 12** bis **DDP 18** übertragen. Eine säulenchromatographische Aufreinigung ist ebenfalls möglich und wurde vorwiegend für **DDP 19** - **DDP 23** durchgeführt.

^a CX31: Chlorphenylallyl[1,3-bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)imidazol-2-ylidene]palladium; [(IPr)Pd(cinnamyl)Cl]

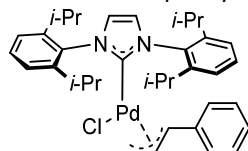


Tabelle 16: Untersuchte Reaktionsbedingungen der SUZUKI-MIYAUURA-Reaktion zur Darstellung von **DDP 12**.

#	Katalysator	Base	Lösungsmittel	Bedingungen	Ausbeute
1	Pd(PPh ₃) ₄	Na ₂ CO ₃	Toluol/H ₂ O (1/1)	48 h, 95 °C	n. b.
2	NiCl ₂ (dppe)	K ₃ PO ₄ ·H ₂ O	Toluol	60 h, 80 °C	Spuren
3	Pd(dba) ₂ , P(<i>o</i> -Tol) ₃	<i>t</i> BuONa	EtOH/H ₂ O (5/1)	2 d, r.t. → 10 h, 60 °C	–
4	(NHC)Pd(allyl)Cl CX21	<i>t</i> BuOK	<i>iso</i> -Propanol	6 h, 70 °C	–
5	Pd(dppf)Cl ₂	K ₂ CO ₃	THF/H ₂ O (10/1)	7 h, 75 °C → 18 h, r.t.	20%
6	CX 31	K ₃ PO ₄	THF	16 h, r.t. → 7 h, 60 °C	51%
7	Pd(dppf)Cl ₂	K ₃ PO ₄	THF	3 d, r.t.	31%
8	Pd(PPh ₃) ₄	NaHCO ₃	Toluol/EtOH/H ₂ O (5/2/2)	24 h, 90 °C	39%
9	Pd(PPh₃)₄	NaHCO₃	Toluol/EtOH/H₂O (5/2/2)	66 h, 95 °C	59%
10	Pd(PPh ₃) ₄	NaHCO ₃	Toluol/EtOH/H ₂ O (5/2/2)	42 h, 95 °C	40%

Zwei Beobachtungen bei der Aufreinigung von **DDP 12** sind zu erwähnen. Zum einen wurden für **DDP 12** zwei DC-Fractionen beobachtet, während das ¹H-NMR-Spektrum beider Spots identisch war. Zum anderen enthielt eine saubere Dichlormethanolösung von **DDP 12** nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer mehrere Nebenprodukte.

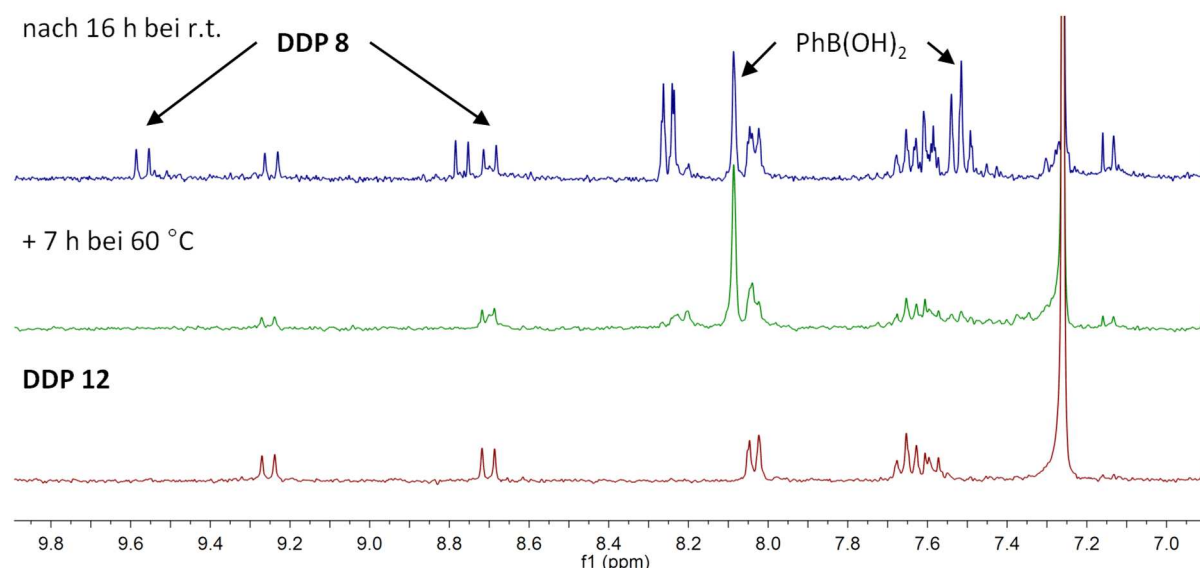


Abbildung 65: ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) (#6 aus Tabelle 16) der über Kieselgel filtrierten Reaktionslösung nach 16 Stunden bei Raumtemperatur (oben), nach weiteren sieben Stunden bei 60 °C (mittig) und nach Aufreinigung (unten). Die Reaktionslösung enthält nach 16 Stunden neben dem Edukt **DDP 8** auch das Produkt **DDP 12**.

Diese Beobachtungen deutet auf eine mögliche Zersetzung von **DDP 12** in Lösung hin. Da **DDP 12** als Feststoff an Luft innerhalb mehrerer Wochen keine Zersetzung zeigte, ist die Stabilität des **DDP 12** in Lösung in weiterführenden Arbeiten noch abschließend zu klären. Abbildung 65 zeigt ¹H-NMR-

Spektren der Umsetzung #6 aus Tabelle 16 mit dem sterisch anspruchsvollen Allyl-NHC-Palladiumkomplex.

Nach 16 Stunden bei Raumtemperatur war etwa die Hälfte des Edukts zu **DDP 12** umgesetzt und nach weiteren 7 Stunden bei 60 °C war das Edukt vollständig umgesetzt, wie anhand der DDP-Protonensignale zu erkennen ist. Die Bildung von Mono-, Di- oder Triphenyl-DDPs konnte weder massenspektrometrisch noch mittels NMR-Spektroskopie beobachtet werden.

Thermische Stabilität von DDP 12

DDP 12 ist im Feinvakuum ($>350\text{ °C}$, 10^{-3} mbar) sublimierbar. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) (Abbildung 66) zeigt eine einstufige thermische Zersetzung von **DDP 12** ab 519 °C mit einem Massenverlust von 58%, der als Abspaltung der vier Phenylsubstituenten interpretiert werden kann (52% Massenanteil).

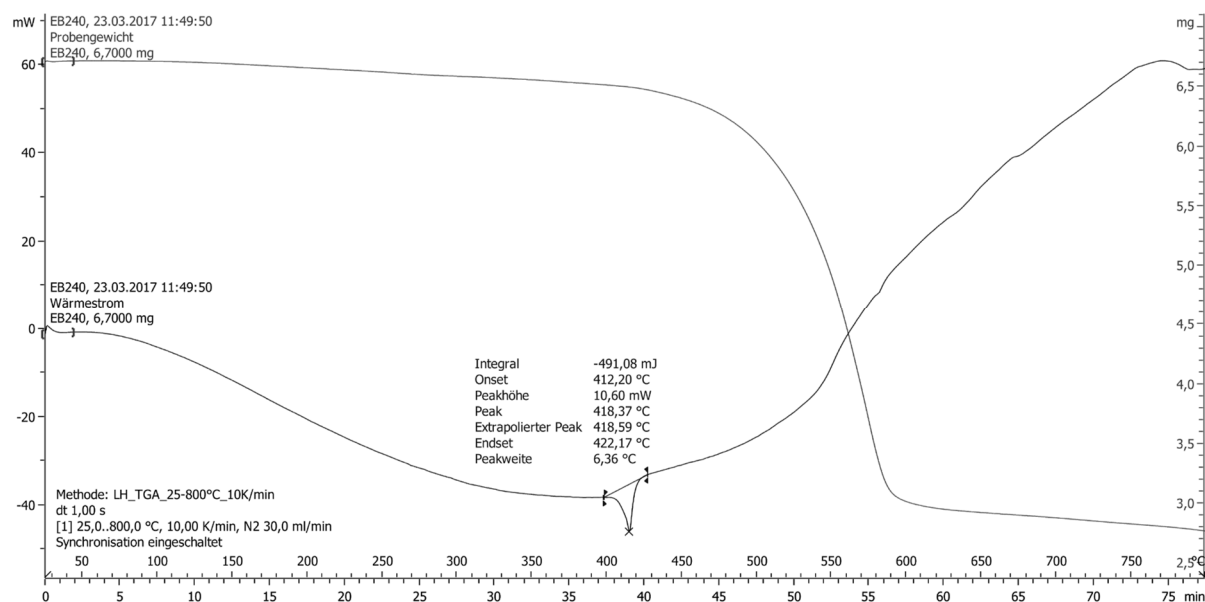
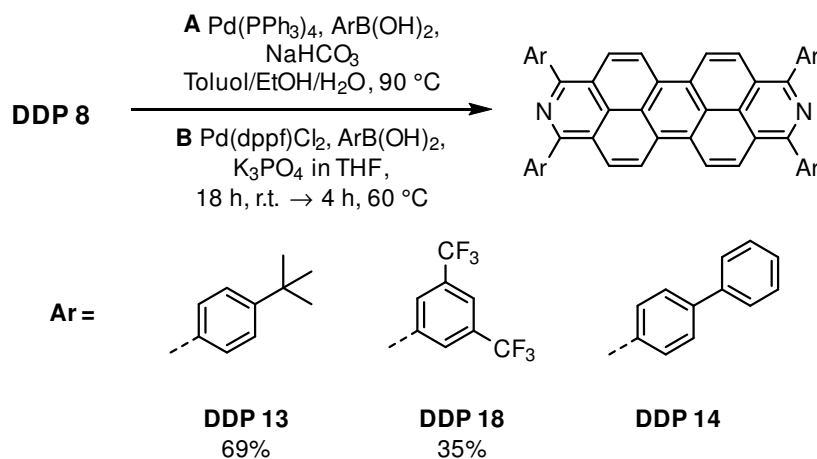


Abbildung 66: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (schwarz) von **DDP 12**.

Die simultane Differenz-Thermoanalyse zeigt einen endothermen Prozess bei etwa 420 °C, der als Schmelzpunkt bestimmt wird. Somit liegen zwischen Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt etwa 100 °C, so dass **DDP 12** auch zersetzungsfrei verdampft werden könnte.

Aufbauend auf den Syntheseoptimierungen von **DDP 12** wurden drei weitere arylsubstituierte DDPs hergestellt (Schema 64) und kristallographisch charakterisiert. Für die Synthese von **DDP 13** und **DDP 18** wurde das System aus $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{NaHCO}_3$ (**A**) und für **DDP 14** das System $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2/\text{K}_3\text{PO}_4$ (**B**) genutzt.



Schema 64: Synthese von **DDP 13**, **DDP 14** und **DDP 18**.

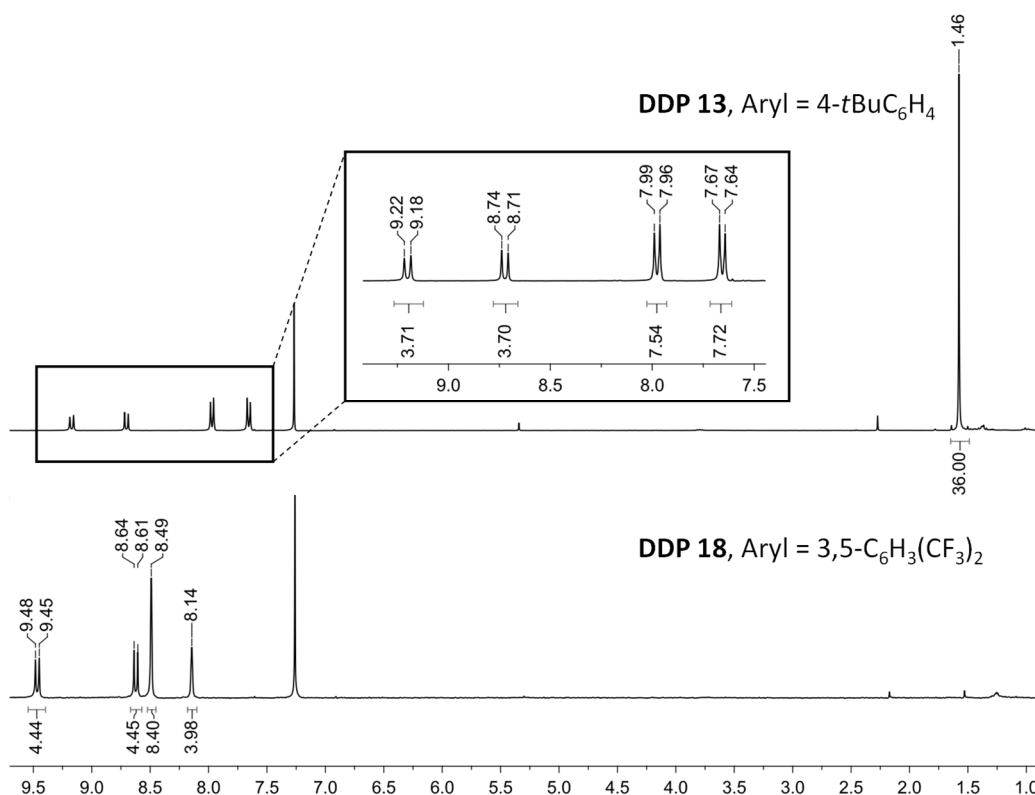


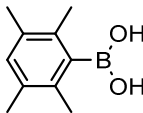
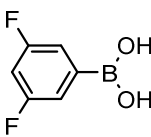
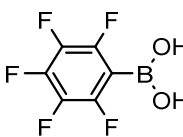
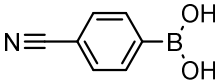
Abbildung 67: ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) von **DDP 13** und **DDP 18**.

Abbildung 67 zeigt die ¹H-NMR-Spektren von **DDP 13** und **DDP 18**. Anhand der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der DDP-Protonensignale wird der elektronische Einfluss der Arylsubstituenten deutlich. In der Reihe 4-*t*BuC₆H₄ < Ph < 3,5-C₆H₃(CF₃)₂ nimmt die Entschirmung der DDP-Protonen zu (Tieffeldverschiebung). Der Einfluss der Biphenylsubstituenten an **DDP 14** kann auf Grund der geringen Löslichkeit nicht für das Lösungsmittel CDCl₃ verglichen werden. Durch Waschen mit organischen Lösungsmitteln können die meisten Verunreinigungen entfernt werden. Nur starke Säuren wie Trifluoressigsäure sind geeignet, um **DDP 14** zu lösen und zu charakterisieren.

5.3.1.1 Versuche zur Darstellung weiterer Aryl-2,9-Diazadibenzoperylene

Die Versuche, weitere Aryl-DDPs durch Umsetzung mit elektronenärmeren oder sterisch anspruchsvollen Arylboronsäuren herzustellen, führten zu nicht trennbaren Produktgemischen in denen **DDP 15** (Ar = 2,3,5,6-Tetramethylphenylboronsäure) oder **DDP 16** (Ar = 2,5-Difluorphenylboronsäure) mittels Massenspektrometrie nachgewiesen wurde (Tabelle 17).

Tabelle 17: Durchgeführte SUZUKI-MIYAUURA-Reaktionen, die nicht zu isolierten Tetraaryl-DDPs führten.

Arylboronsäure ArB(OH) ₂	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
6 eq 	0.15 eq Pd(PPh ₃) ₄ , NaHCO ₃ , Toluol/EtOH/H ₂ O (5/2/2), 4 d, 90 °C	Produktgemisch, FD-HRMS (C ₆₄ H ₆₀ N ₂): m/z = 856.47565 (berechnet), m/z = 856.47022 (gefunden)
	0.20 eq Pd(PPh ₃) ₄ , NaHCO ₃ , Toluol/EtOH/H ₂ O (5/2/2), 2 d, 100 °C	Kein Produkt nachweisbar
	0.04 eq PEPPSI- <i>i</i> Pr-Pd ^a , 6.0 eq K ₂ CO ₃ , 1,4-Dioxan, 3 d, r.t. → 2 d, 90 °C	Kein Umsatz
6 eq 	0.15 eq Pd(PPh ₃) ₄ , NaHCO ₃ , Toluol/EtOH/H ₂ O (5/2/2), 3 d, 90 °C	Produktgemisch, FD-HRMS (C ₄₈ H ₂₀ F ₈ N ₂): m/z = 776.14987 (berechnet), m/z = 776.15086 (gefunden)
	0.20 eq Pd(dppf)Cl ₂ , 6.0 eq K ₃ PO ₄ , THF, 6 h, r.t. → 4 h, 70 °C	Kein Produkt nachweisbar
6 eq 	0.20 eq Pd(PPh ₃) ₄ , K ₂ CO ₃ , Toluol/ H ₂ O (2/1), 20 h, 95 °C	Kein Produkt nachweisbar
	0.22 eq Pd(PPh ₃) ₄ , Na ₂ CO ₃ , Toluol/ H ₂ O (9/2), 3 d, 80 °C	Kein Produkt nachweisbar
	0.15 eq Pd(PPh ₃) ₄ , 4.0 eq Ag ₂ O, NaHCO ₃ , Toluol/EtOH/H ₂ O (5/4/2), 7 d, 90 °C	Kein Produkt nachweisbar
6 eq 	0.16 eq Pd(PPh ₃) ₄ , NaHCO ₃ , Toluol/EtOH/H ₂ O (3/2/1), 2 d, 90 °C	Kein Produkt nachweisbar

^a [1,3-Bis(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)imidazol-2-yliden](3-chlorpyridyl)palladium(II)dichlorid

Im Falle der sehr elektronenarmen Pentafluorphenylboronsäure wurde in mehreren Versuchen kein Produkt nachgewiesen. Eine erfolgreiche SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung mit dieser Boronsäure ist in der Literatur nur für die Reaktion mit Phenylbromid und Phenyljodid in Gegenwart von Ag₂O berichtet worden, welches den sehr langsamen Transmetallierungsschritt beschleunigt.^[264] Für Arylchloride oder Aryltriflate war die Reaktion mit C₆F₅B(OH)₂ bisher noch nicht erfolgreich.^[265] Perfluorphenyl-substituierte DDPs sind auf Grund der elektronenarmen Substituenten und der potentiellen Stabilität des resultierenden DDPs ein interessantes Synthesziel. Ebenfalls kein Produkt wurde bei der Umsetzung mit der elektronenarmen *para*-Nitrilphenylboronsäure beobachtet.

5.3.2 Strukturelle Eigenschaften von Tetraaryl-2,9-diazadibenzoperylene

Einkristalle von **DDP 13** und **DDP 18** wurden aus einem Toluol/DCM-Lösungsmittelgemisch und von **DDP 14** aus einer Toluol/Trifluoressigsäure-Lösungsmittelgemisch durch langsames Abdampfen des flüchtigeren Lösungsmittels erhalten. Die Molekülstrukturen wurden röntgenographisch untersucht. Die Molekülstruktur von **DDP 13** weist ein leicht verdrilltes aromatisches System auf, bei dem beide Azaphenalen-Untereinheiten um etwa 7° gegeneinander verdreht sind (rote und blaue Untereinheiten in Abbildung 68c). Ausgewählte Bindungslängen werden im kristallographischen Anhang aufgelistet.

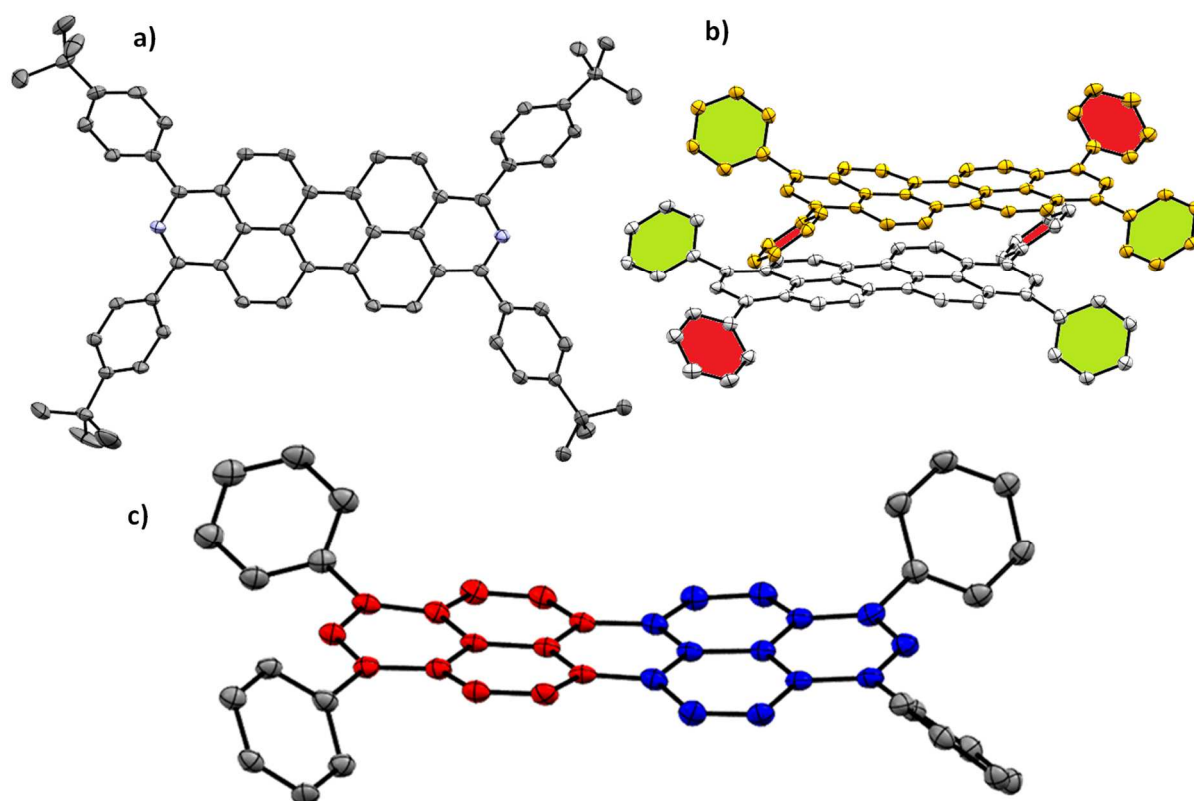


Abbildung 68: a) Molekülstruktur von **DDP 13**. b) Darstellung von Paaren mit zueinander koplanaren (grün) und zueinander orthogonal (rot) angeordneten Arylsubstituenten. c) Darstellung der beiden Best-Fit-Ebenen der Azaphenalen -Einheiten, die jeweils durch die zehn Kohlenstoffatome der jeweiligen Naphthalin-Untereinheit verlaufen und in einem Winkel von 6.7° zueinanderstehen. Wasserstoffatome werden nicht angezeigt und Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die *tert*-Butylgruppen sind für eine bessere Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Die Kristallstruktur von **DDP 13** zeichnet sich durch ein Fischgräten-Packungsmuster aus. Im Gegensatz zu bisher beschriebenen Kristallstrukturen besitzt **DDP 13** zwei unterschiedliche intermolekulare DDP-Abstände mit 3.51 \AA (A-B, A'-B', etc.) und 3.79 \AA (B-A', B'-A'', etc.) (Abbildung 69). Diese Anordnung hat zur Folge, dass je zwei Phenylsubstituenten eines Moleküls parallel zu den Phenylsubstituenten des nächsten Moleküls und zwei Substituenten orthogonal relativ zueinander angeordnet sind (Abbildung 68b). An diesen Stellen findet eine stärkere Abstoßung statt, so dass zwei *alpha*-Kohlenstoffatome im Pyridinring aus der planaren Anordnung herausragen. In Folge zwei unterschiedlicher intermolekularer Abstände werden Molekülpaare (AB, A'B', etc.) beobachtet. Innerhalb

der Molekülpaare sind die Moleküle zueinander im H-Aggregat-Typ angeordnet. Die Molekülpaare untereinander weichen von dieser Anordnung ab und besitzen einen geringen Überlapp der aromatischen Systeme. Die unterschiedlichen π - π -Wechselwirkungen sind eine interessante Grundlage für spektroskopische Untersuchungen am kristallinen Festkörper.

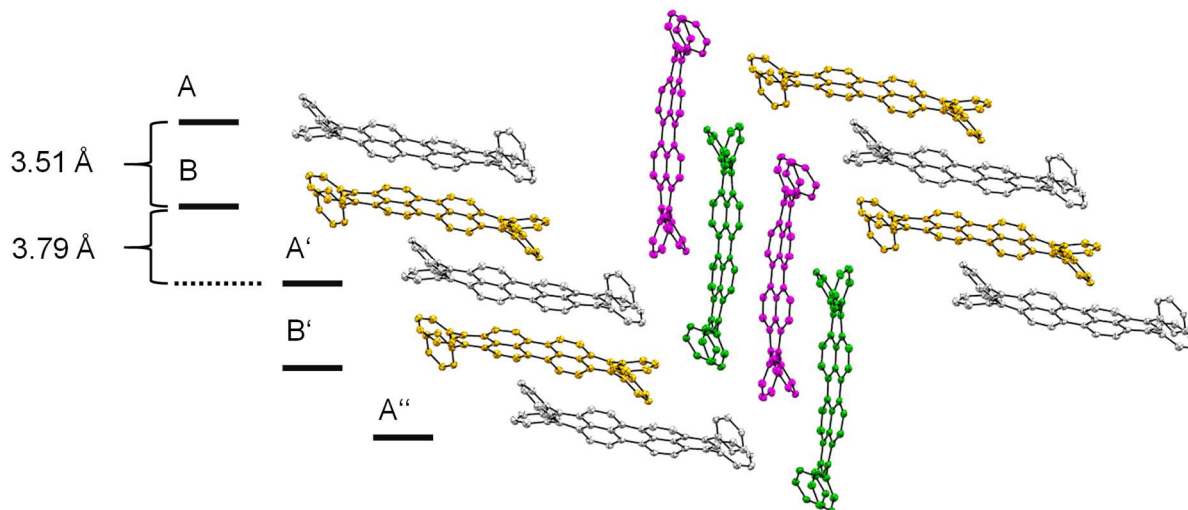


Abbildung 69: Kristallstruktur und Fischgräten-Packungsmuster von **DDP 13** zeigen zwei unterschiedliche intermolekulare Abstände zwischen den Molekülen (A-B bzw. A'-B' 3.51 Å) und den Molekülpaaren (B-A' und B'-A'' 3.79 Å). Die Abstände entsprechen jeweils dem mittleren Abstand der 20 Kohlenstoffatome der Perylenkerns. *tert*-Butylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angezeigt. Wasserstoffatome werden nicht angezeigt und Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

DDP 18 besitzt ein planares aromatisches System und die einzelnen Moleküle bilden Paare mit einem intermolekularen Abstand von 3.39 Å (Abbildung 70). Ein zweiter längerer intermolekularer Abstand von 7.06 Å liegt zwischen den Molekülpaaren vor. Diese Abstände sind nicht mit den Werten von **DDP 13** vergleichbar, da drei Moleküle Toluol pro Elementarzelle in der Kristallpackung interkaliert sind. Diese üben durch π - π -Wechselwirkungen direkten Einfluss auf die intermolekularen Abstände aus.

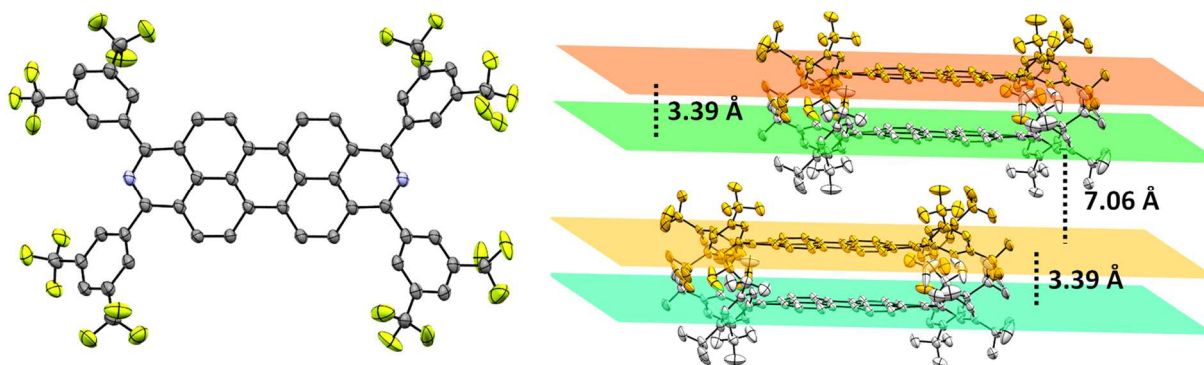


Abbildung 70: Molekülstruktur von **DDP 18** und Darstellung der intermolekularen Abstände. Die Abstände ergeben sich aus den mittleren Abständen der Peryleneinheiten. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome sind für eine bessere Übersichtlichkeit ausgeblendet. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Innerhalb der Molekülpaare liegen die Moleküle gegeneinander verschoben vor (engl. *slipped π -stack*) und bilden ein Packungsmuster aus zweidimensionalen π -Aggregaten (Abbildung 71).

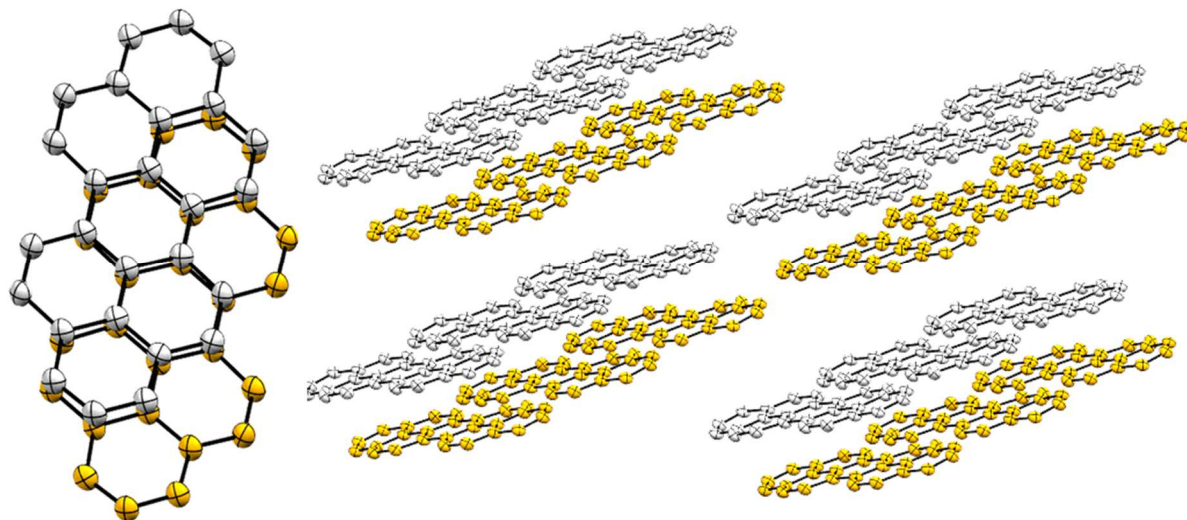


Abbildung 71: Sicht auf ein Molekülpaar von **DDP 18** zeigt die Verschiebung der aromatischen Systeme gegeneinander (eng. *slipped π -stacked*) und zweidimensionales Packungsmuster von **DDP 18**. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

DDP 14 wurde als zweifach protoniertes DDP mit sechs Molekülen Trifluoressigsäure (TFA) kristallisiert, von denen zwei direkt über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Pyridinstickstoffatomen wechselwirken und vier weitere TFA-Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen untereinander ein Netzwerk ausbilden (Abbildung 72).

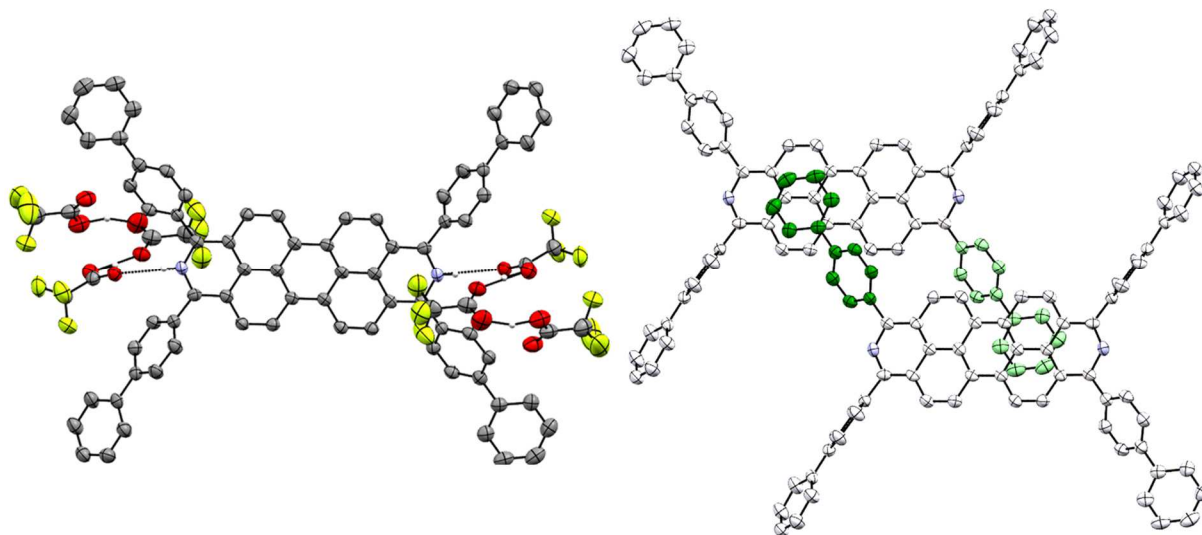


Abbildung 72: Molekülstruktur von **DDP 14** (links) mit sechs Trifluoressigsäure-Molekülen pro Elementarzelle, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen (rechts) zwischen zwei DDP-Molekülen. Grün eingefärbte Biphenylsubstituenten markieren den kürzesten Abstand zwischen den Substituenten und der Peryleneinheit des benachbarten Moleküls. Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit ausgeblendet. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Durch diese ausgeprägten Wechselwirkungen bilden die DDP-Moleküle ein durchgehendes Netzwerk mit einem relativ geringen intermolekularen Abstand von 3.19 Å. Die Überlappung der Peryleneinheiten ist jedoch gering, wie Abbildung 72 veranschaulicht. Koplanar zur Perylenebene liegen je zwei Phenylringe der Biphenylsubstituenten mit einem kurzen Abstand von 3.46 Å, der auf attraktive Wechselwirkungen schließen lässt. In der Kristallstruktur bildet **DDP 14** wie **DDP 13** ein Fischgrätenpackungsmuster aus (Abbildung 73).

Der geringe intermolekulare Abstand der aromatischen π -Systeme der vorgestellten Aryl-DDPs macht sie zu potentiellen Kandidaten als Ladungstransportmaterialien, das solche kurzen Abstände zu hohen Ladungsmobilitäten führen können.^[9, 266-267]

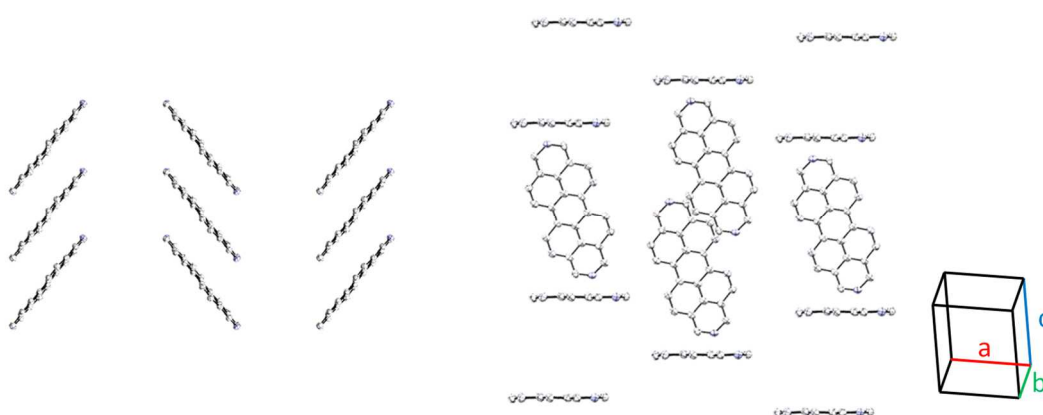


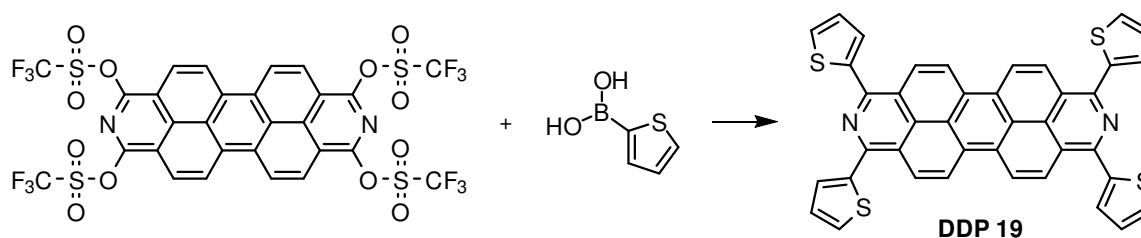
Abbildung 73: Kristallstruktur und Fischgräten-Packungsmuster von **DDP 14** mit Ansichten entlang der a-Achse (links) und einer benutzerdefinierten Achse (rechts). Wasserstoffatome und alpha-Substituenten wurden für eine bessere Übersichtlichkeit ausgeblendet. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

5.3.3 Synthese funktioneller Tetraaryl-2,9-diazadibenzoperylene

Vier weitere funktionelle Aryl-DDPs mit Thienyl- (**DDP 19**), Ferrocenyl- (**DDP 20**), Phenyl-naphthalinimid- (**DDP 22**) und Perylenmonoimid-Substituenten (**DDP 23**) wurden hergestellt. Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Aryl-DDPs ist ihre Synthese aufwendiger. Durch Einführen von elektronenreichen 2-Thienylgruppen ist **DDP 19** ein vielversprechender Kandidat für die Untersuchung als organisch (halb)leitendes Donormaterial mit energetisch hochliegendem HOMO und LUMO.^[268] Die verbleibenden DDPs sind durch den elektronenreichen (**DDP 20**) und elektronenarmen (**DDP 22** und **23**) Charakter der Substituenten geeignete Kandidaten um Energie- und Ladungstransferprozesse zwischen DDP-Kern und Substituenten zu untersuchen, wie sie bereits für PDIs erforscht wurden.^[269-271] **DDP 23** ist darüber hinaus aus synthetischer Sicht eine vielversprechende Verbindung, da sie durch oxidative C-C-Kupplungen (SCHOLL-Reaktion) zu einem potentiell vollständig konjugierten und planaren heteroaromatischen C₁₀₄-Grundgerüst umgewandelt werden und so als Modellsystem für molekulares N,O-dotiertes Nanographen untersucht werden könnte.

5.3.3.1 Tetra(2-thienyl)-2,9-diazadibenzoperylen

DDP 19 wurde unter drei verschiedenen Reaktionsbedingungen (Schema 65) hergestellt. Bei den Umsetzungen bildeten sich jedoch zahlreiche Nebenprodukte, die auf Grund ähnlicher R_f -Werte und Löslichkeiten säulenchromatographisch aufwendig abgetrennt werden konnten. Bei der säulenchromatographischen Aufreinigung (Laufmittel DCM) des Rohproduktgemisches wurde **DDP 19** als letzte Fraktion in 13% Ausbeute erhalten.



Schema 65: Synthese von **DDP 19** ausgehend von **DDP 8**. Drei unterschiedliche Reaktionsbedingungen führten zum Produkt: a) Pd(PPh)_4 , KF, Toluol/Wasser, 8 h, 100 °C; b) Pd(dppf)Cl_2 , K_3PO_4 , THF, 5 h, 60 °C und 3 h, 70 °C; c) Pd(PPh)_4 , NaHCO_3 , Toluol/Ethanol/Wasser, 7 d, 90 °C, 13%.

Als Nebenprodukte sind mittels FD-HRMS unter anderem dreifach substituiertes $\text{DDP}(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_3(\text{OTf})$ und $\text{DDP}(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_3(\text{OH})$ nachweisbar (Abbildung 74).

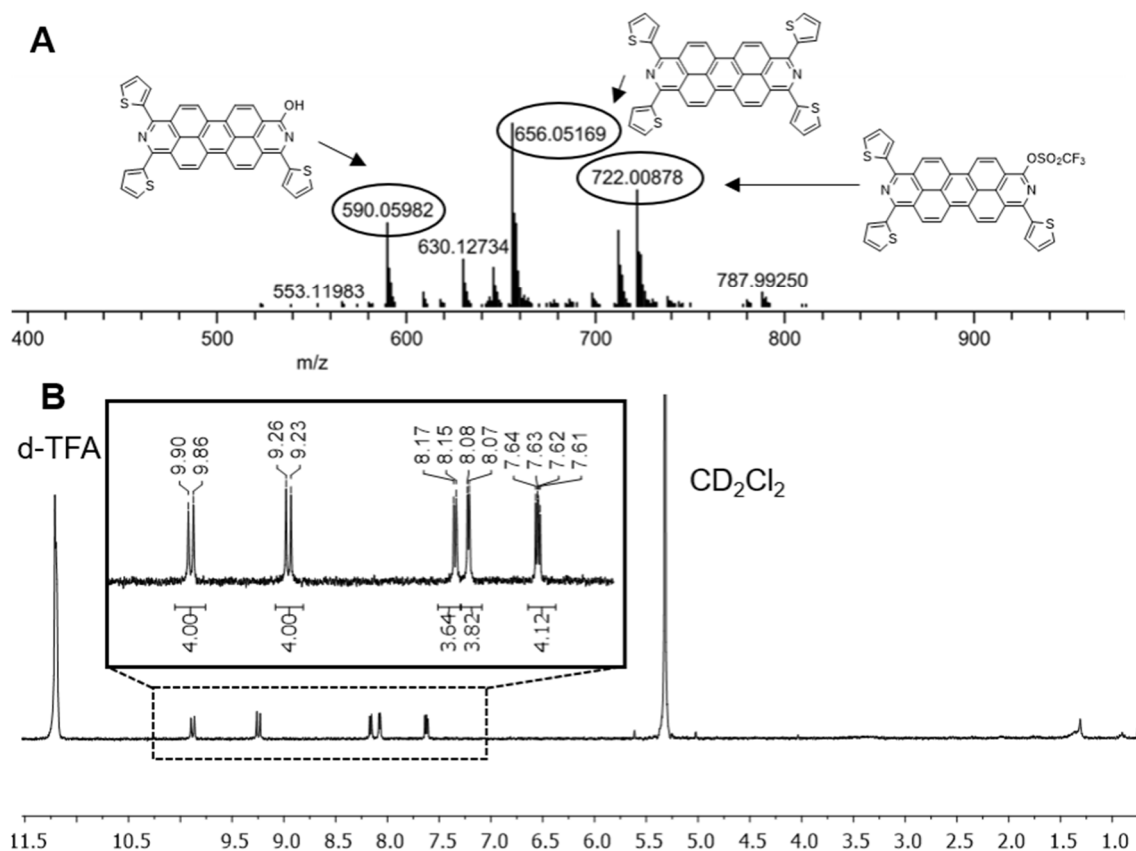
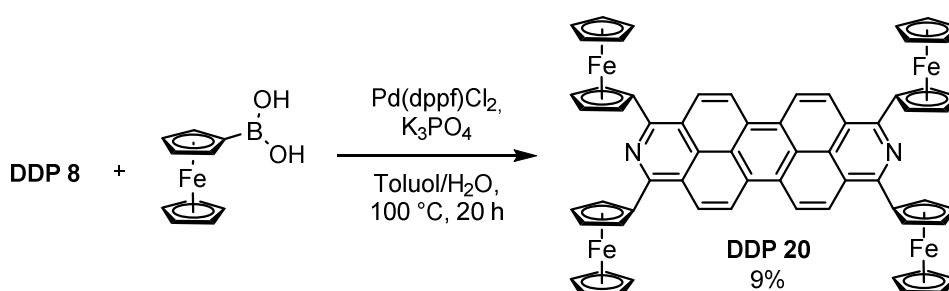


Abbildung 74: A FD-MS-Spektrum des Produktgemisches der Synthese von **DDP 19**. B ^1H -NMR-Spektrum ($\text{CD}_2\text{Cl}_2 + d_1\text{-TFA}$, 300 K, 300 MHz) von **DDP 19**.

Die Bildung des Monotriflats $\text{DDP}(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_3(\text{OTf})$ sollte durch längere Reaktionszeiten umgangen werden. Die Bildung des $\text{DDP}(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_3(\text{OH})$ ist hingegen problematisch, da unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine Hydrolyse des Triflats stattfindet. Dafür spricht die relativ zu den Aryl-DDPs niedrige Ausbeute von 13%.

5.3.3.2 Tetraferrocenyl-2,9-diazadibenzoperylen

Das Ferrocenyl-**DDP 20** ist durch Umsetzung von **DDP 8** mit Ferrocenylboronsäure in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ zugänglich (Schema 66).



Schema 66: Synthese von **DDP 20**.

Es kann durch Filtration über Filterpapier und Kieselgel sauber erhalten werden, zersetzt sich anschließend jedoch an Luft. Eine Aufarbeitung unter inerten Bedingungen ist deshalb notwendig, weil **DDP 20** relativ elektronenreich und deshalb für Oxidationsreaktionen zugänglich ist. **DDP 20** bildet violette Lösungen in chlorierten Lösungsmitteln und ist als Feststoff ein schwarzes Pulver. Im Vergleich zu anderen DDPs hat es eine sehr schwach ausgeprägte Lumineszenz, was mit einem PET-Prozess aus den Ferrocenylgruppen auf das aromatische DDP-Gerüst erklärt werden kann. Unter UV-Licht (366 nm) wird eine sehr schwache rote Lumineszenz beobachtet (Abbildung 76b). Eine niedrige Fluoreszenzlebensdauer und Fluoreszenzquantenausbeuten von unter 0.5% werden auch für PDIs mit Ferrocenylsubstituenten berichtet.^[270-271]

100 mV/s in DCM. Die anodischen Peaks von Ferrocen und **DDP 20** werden getrennt beobachtet.

Das Absorptionsmaximum in DCM (Abbildung 76b) ist im Vergleich zu **DDP 8** um 86 nm bathochrom verschoben. Weitere intensive Banden bei 499 nm und 475 nm können nicht eindeutig einer vibronischen Progression zugeordnet werden, da die Energiedifferenz zum Absorptionsmaximum zu hoch ist. Sehr wahrscheinlich liegt in diesem Bereich eine Überlappung mit der Absorption der Ferrocenylsubstituenten vor, die zwischen 400 nm und 500 nm erwartet wird.^[272]

TDDFT-Rechnungen zeigen zwei elektronisch angeregte Zustände bei jeweils 555 nm und 494 nm, die gut mit den spektroskopischen Daten übereinstimmen. Der erste Zustand resultiert zum wesentlichen Teil aus einem HOMO → LUMO-Übergang (45%) mit einem großen Anteil weiterer beteiligter Orbitale. Der zweite Zustand resultiert ebenfalls aus einem Gemisch eines HOMO → LUMO-Übergangs mit nur 36% Anteil. In beiden Fällen sind zusätzliche niedrig liegende Orbitale beteiligt

(HOMO–1 bis HOMO–8). DFT-Rechnungen zeigen, dass die zusätzlich beteiligten besetzten Orbitale allesamt an Ferrocenyl-Substituenten lokalisiert sind, während die nicht besetzten sowohl am Ferrocenylsubstituenten als auch am DDP-Kern Orbitalkoeffizienten besitzen. Somit sind diese Übergänge der beiden angeregten Zustände als ein Elektronentransfer vom Ferrocenyl auf das aromatische System zu verstehen. Das HOMO und das HOMO–9 besitzen aromatischen Charakter (Abbildung 75). Die dazwischen liegenden MOs sind am Ferrocenyl lokalisiert und erklären, wie Donor-MOs durch PET die Fluoreszenz auslöschen können. **DDP 20** besitzt das höchstliegende HOMO- und LUMO aller Aryl-DDPs, was es seine hohe Luftempfindlichkeit erklärt.

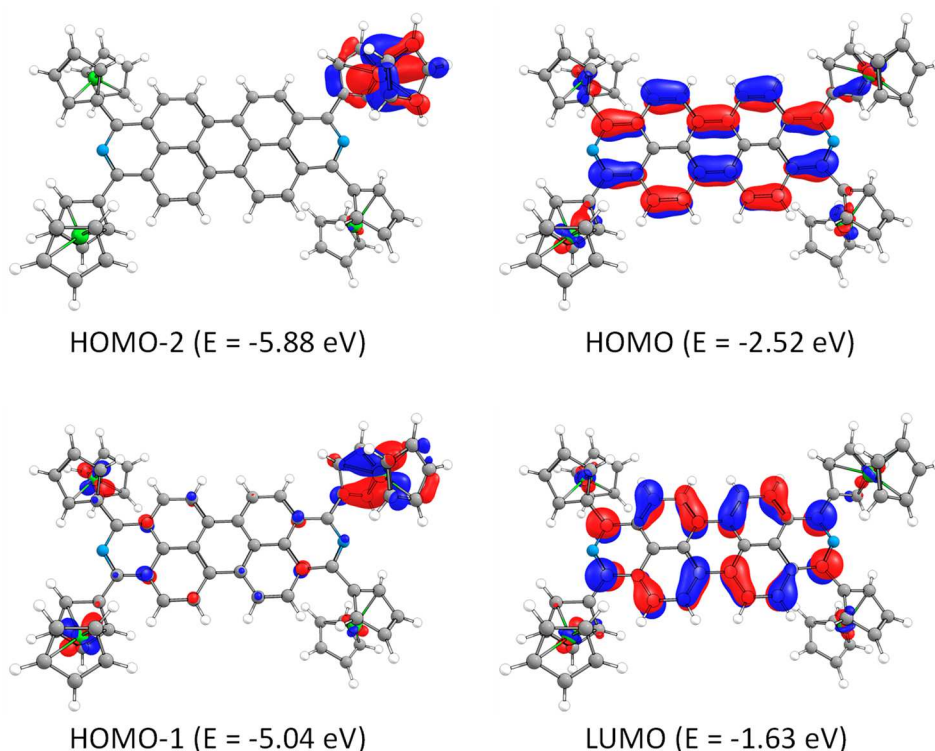


Abbildung 75: Mittels DFT-Rechnungen (def2-TZVPP/PBE0) berechnete Grenzorbitale von **DDP 20**.

Die elektrochemischen Eigenschaften von **DDP 20** werden an dieser Stelle separat diskutiert, weil **DDP 20** sich darin von übrigen Aryl-DDPs deutlich unterscheidet. Bei cyclovoltammetrischen Messungen wird mindestens ein reversibles Oxidationspotential beobachtet (Abbildung 76d). Bei schnellen Scanraten von 100 mV/s bzw. 200 mV/s kann ein zweites, um 0.17 V höheres, anodisches Peakpotential beobachtet werden, das auf einen mehrstufigen Prozess hindeutet. Während die anodischen Peakpotentiale relativ breit sind, ist das kathodische Peakpotential schmäler. Typischerweise sind dafür zwei unterschiedliche elektrochemische Prozesse mit unterschiedlichen Kinetiken verantwortlich, bei denen die Oxidation langsamer verläuft als die Reduktion und somit verbreiterte anodische Peakpotentiale verursacht. Die Bestimmung des absoluten Oxidationspotentials ist schwierig, da sich die Potentiale von **DDP 20** und des internen Standards überlagern (Abbildung 76d). Unter Berücksichtigung von DPV-Messungen (siehe Anhang) und einer *two-pot*

Kalibrierung ergeben sich zwei Oxidationspotentiale von 0.05 V und 0.24 V relativ zu Ferrocen/Ferrocenyl. Reduktionspotentiale wurden für **DDP 20** nicht beobachtet.

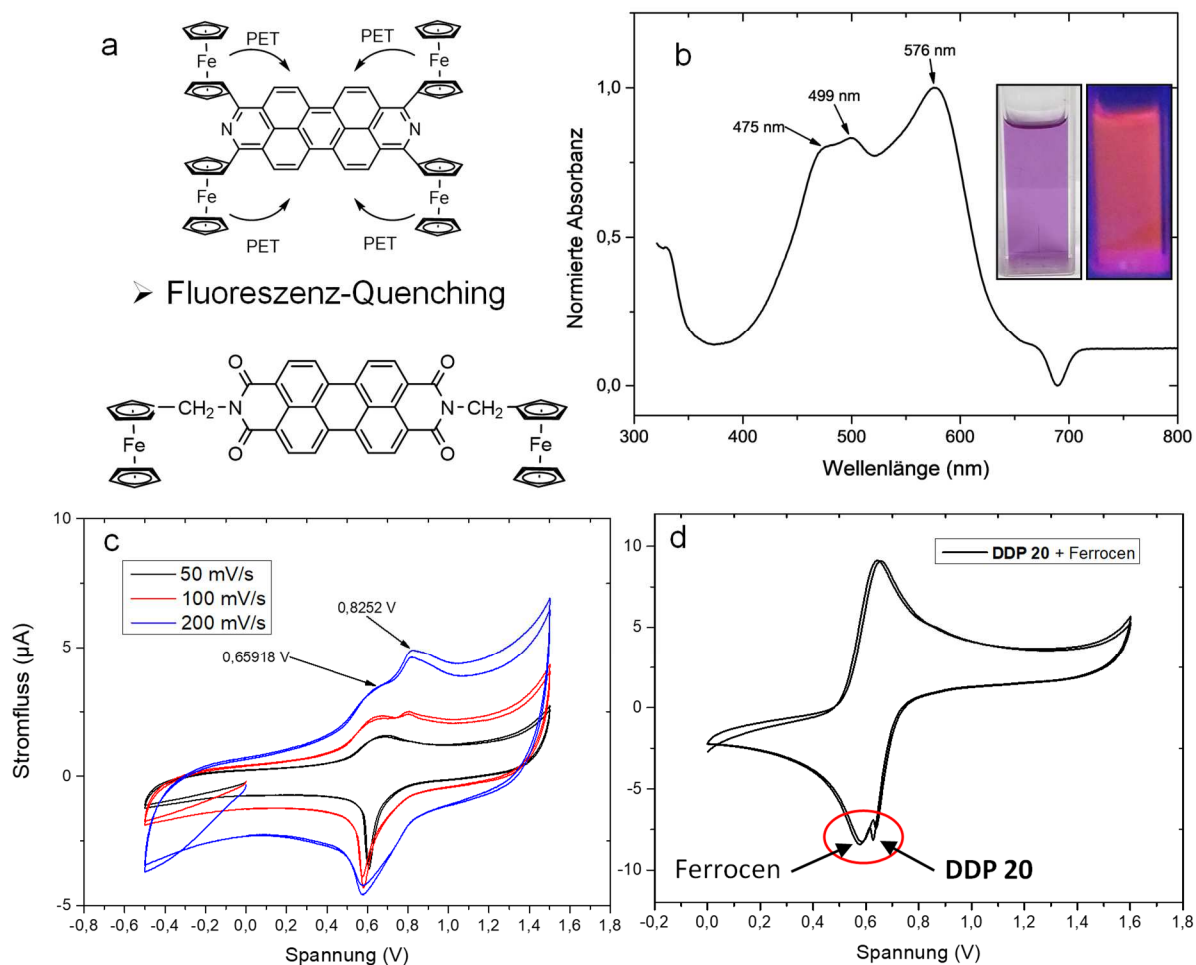
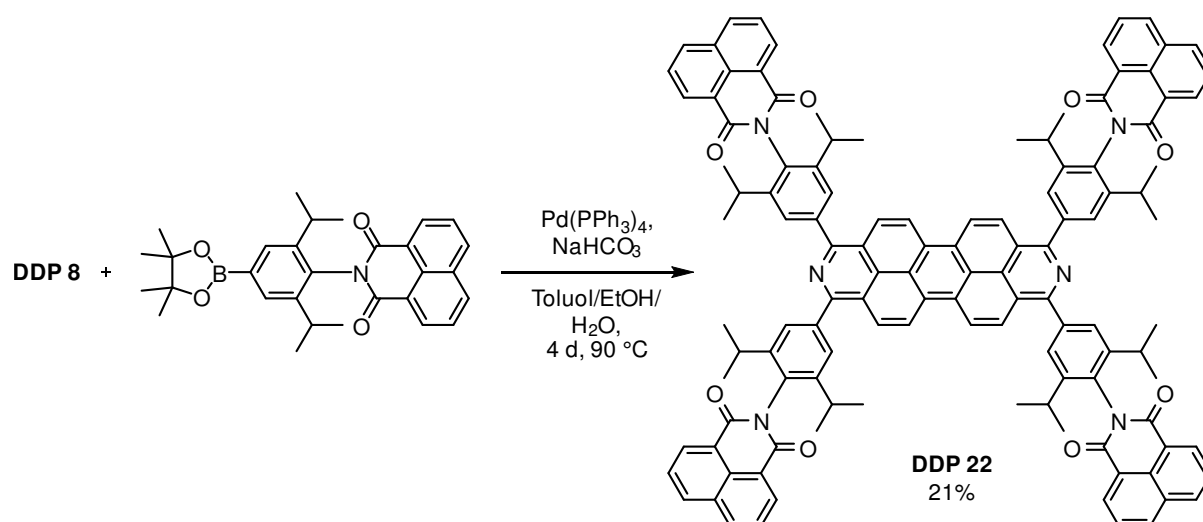


Abbildung 76: a) Schematische Darstellung des photoinduzierten Elektronentransfers (PET) an **DDP 20**, der zu Fluoreszenz-Quenching führt und Beispiel eines ferrocenylsubstituierten PDIs.^[270] b) Absorptionsspektrum von **DDP 20** mit Absorptionsmaxima bei 475 nm, 499 nm und 576 nm in DCM, eingefügt **DDP 20** in DCM unter Umgebungslicht und unter UV-Licht (366 nm). c) Cyclovoltammogramm von **DDP 20** bei verschiedenen Scanraten. Bei einer Scanrate von 50 mV/s wird nur ein anodischer Peak, bei höheren Scanraten zwei anodische Peaks beobachtet. Für alle Fälle wird nur ein kathodischer Peak beobachtet. d) Cyclovoltammogramm von **DDP 20** in Gegenwart von Ferrocen als interner Standard bei einer Scanrate von

5.3.3.3 Phenylanthralinimid- und Perylenimid-substituiertes 2,9-Diazadibenzoperylen

DDP 22 wurde analog zu **DDP 12** nach vier Tagen Reaktionszeit bei 90 °C als roter Feststoff mit einer Ausbeute von 21% nach Umkristallisation aus Toluol erhalten (Schema 67). Die elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften werden im Detail am Ende des Kapitels diskutiert. Abbildung 77 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum.



Schema 67: Synthese von **DDP 22**.

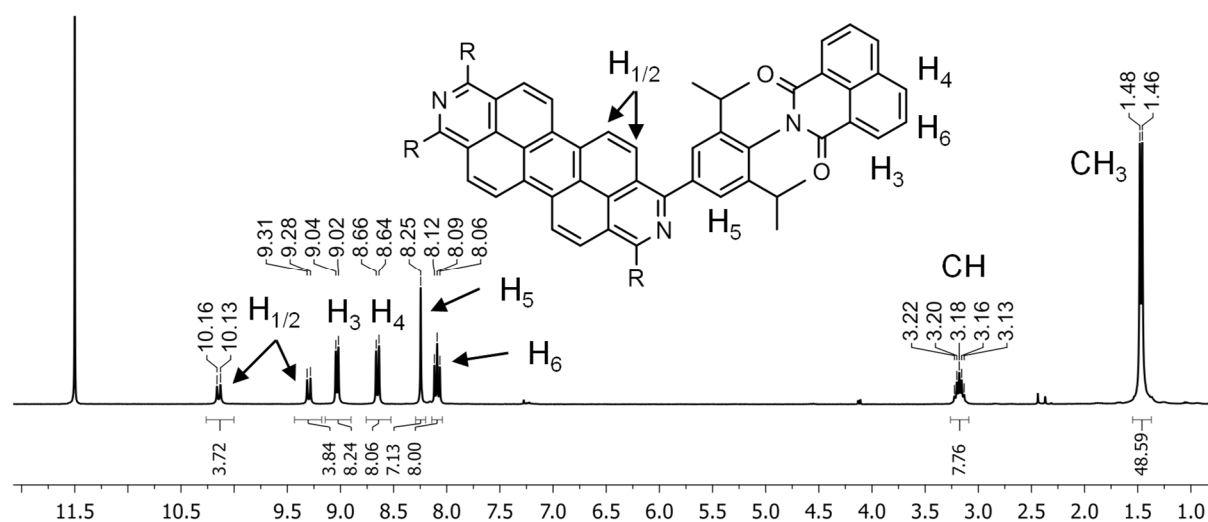
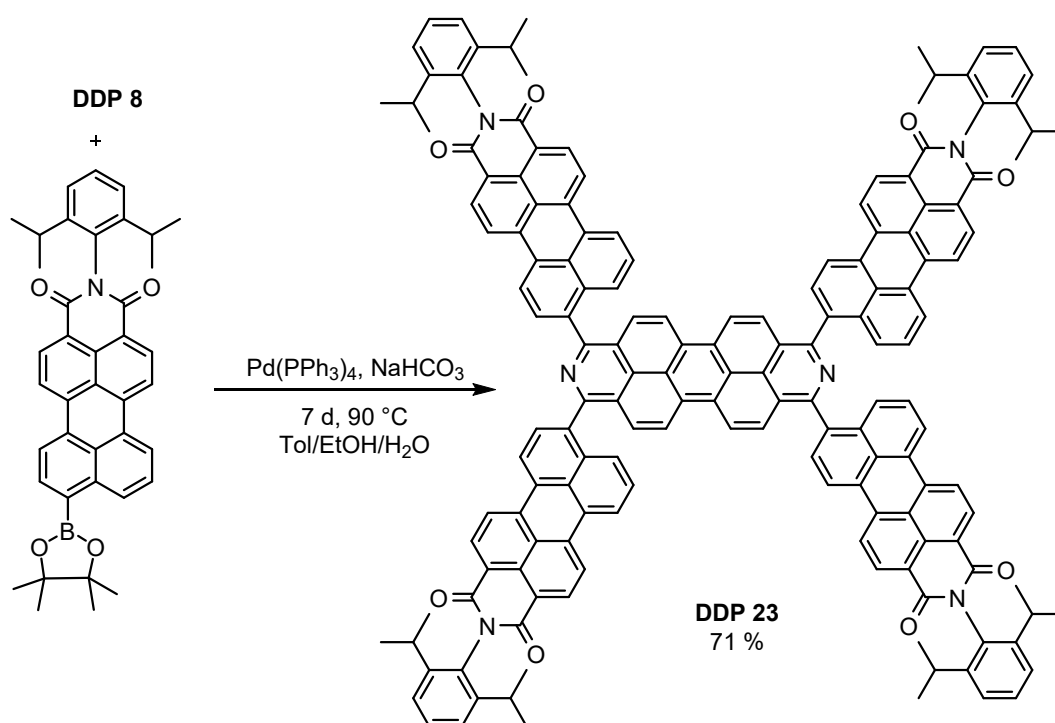


Abbildung 77: ¹H-NMR-Spektrum von **DDP 22** (*d*-TFA, 300 K, 300 MHz). Die Zuordnung der Protonensignale erfolgte unter Berücksichtigung von ¹H-COSY-NMR-Spektren.

Die für Aryl-DDP verwendete Synthese eignet sich auch zum Aufbau großer heteroaromatischer Systeme, wie am Beispiel von **DDP 23** gezeigt wird (Schema 68). **DDP 23** wurde als dunkelroter Feststoff mit einer Ausbeute von 71% erhalten. Aufgrund der niedrigen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln war eine säulenchromatographische Aufreinigung nur durch Einsatz von polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder Methanol als Laufmittelzusatz möglich. Um eine ausreichend hohe Löslichkeit für die NMR-Spektroskopie zu erreichen, eignet sich *d*₁-TFA als Lösungsmittel.



Schema 68: Synthese von **DDP 23**.

Die rote Farbe des gelösten **DDP 23** deutet auf eine geringe elektronische Wechselwirkung des DDP-Kerns und der PMI-Substituenten hin. Eine vollständige Konjugation könnte durch C-C-Bindungsknüpfung und Ringschlüsse in den 4-, 7-, 11- und 14-Positionen (ehemals *ortho*-Position am PDI) erreicht werden (Abbildung 78). Erste Versuche der dehydrogenativen Anellierung unter C-C-Bindungsknüpfung wurden an **DDP 23** durchgeführt und sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Bei diesen Versuchen konnte bisher kein anelliertes Produkt nachgewiesen werden und teilweise fand unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Umsetzung statt.

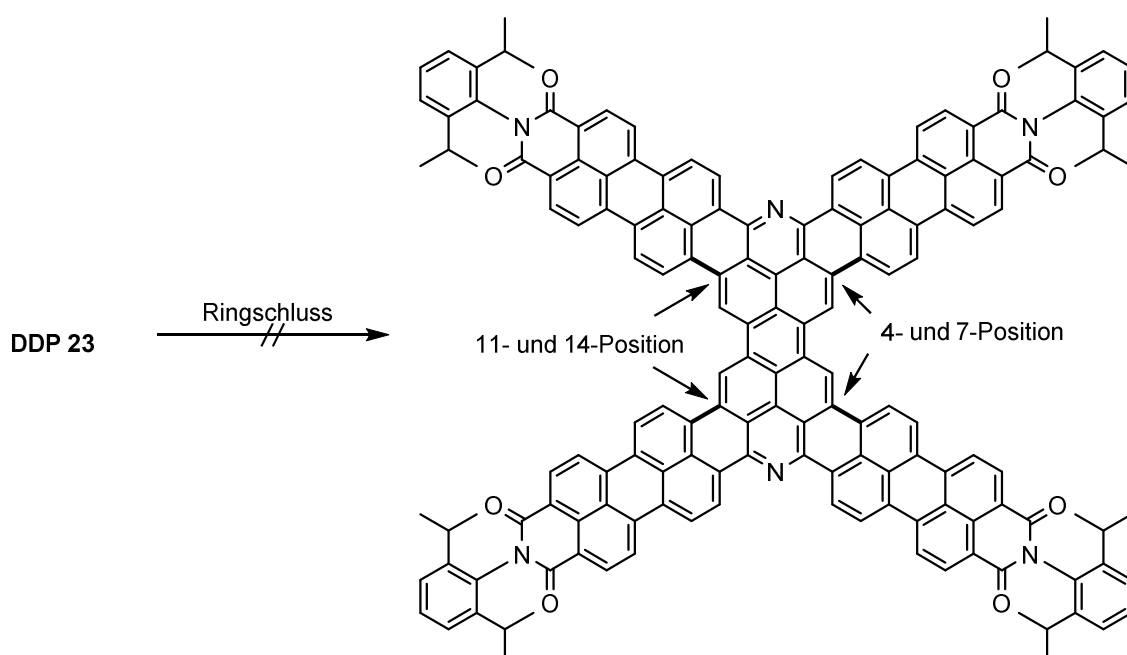


Abbildung 78: Versuchte oxidative Ringschlussreaktion von **DDP 23** zu einem polyzyklischen C_{104} -Heteroaromaten.

Tabelle 18: Versuche zur Anellierung an **DDP 23**.

#	Reaktionsbedingungen	Beobachtung	Ergebnis
1 ^[104]	DDP 23 + MeSO ₃ H + DDQ, DCM, 30 min, 0 °C → 18 h, r.t.; wässrige Aufarbeitung (NaHCO ₃)	Bei Säurezugabe Violettfärbung der Lösung, bei DDQ-Zugabe Verlust an Farbindensität	Umsatz findet statt, kein Produkt nachgewiesen
2 ^[273]	DDP 23 in DCM/TFA (2%) + FeCl ₃ in MeNO ₂ im N ₂ -Strom	Keine Farbänderung	Kein Umsatz beobachtet, DDP 23 isoliert
3 ^[274]	DDP 23 + K ₂ CO ₃ im N ₂ -Strom in 2-Aminoethanol, 2 d, 80 °C	DDP 23 ungelöst bei r.t., beim Erwärmen Bildung einer blaugrünen Reaktionslösung; Rotfärbung der Lösung bei Luftkontakt	Reduktion der PMI-Substituenten vermutet

Bemerkenswert ist die Umsetzung von **DDP 23** in 2-Aminoethanol in Gegenwart von K₂CO₃. Dabei findet eine deutliche und intensive Farbänderung im Verlauf der Reaktion statt (Abbildung 79). Das in Lösung rote **DDP 23** bildet im Verlauf der Reaktion eine blaugrüne Reaktionslösung unter inerten Reaktionsbedingungen. Bei Luftkontakt wird die Reaktionslösung rot. Diese Beobachtung lässt auf die Bildung von Radikalanionen schließen, die bei der Reduktion von PDIs und PMIs entstehen.^[275] Nur wenige Beispiele für die Reduktion organischer Moleküle durch 2-Aminoethanol sind bekannt.^[276]

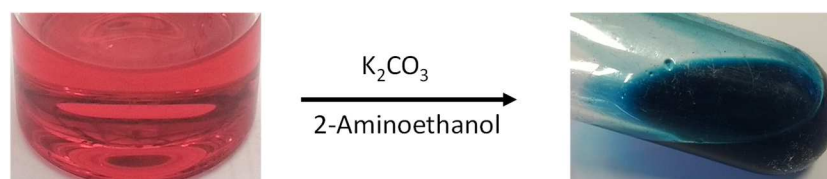
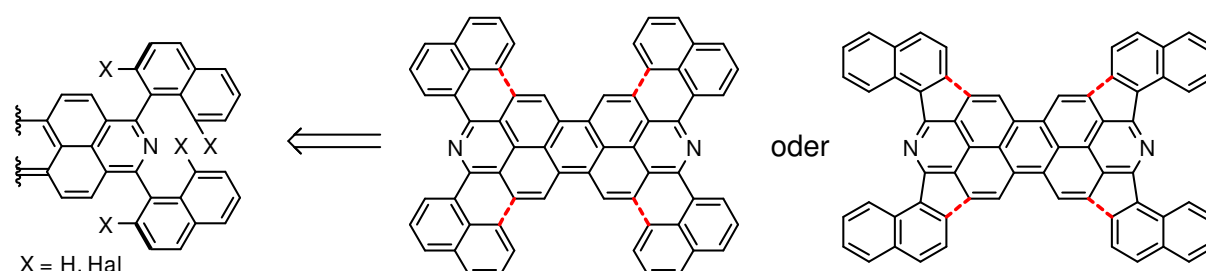


Abbildung 79: Farbänderung des **DDP 23** (rot in DCM/TFA, links) nach der Umsetzung im N₂-Strom in 2-Aminoethanol mit Kaliumcarbonat (blaugrün, rechts).

Es bedarf somit einer Syntheseroute zur Anellierung unter Vermeidung der Bildung von stabilem radikal-anionischen **DDP 23**. Als vielversprechende Kandidaten werden hierzu (hetero)aromatische Substituenten mit guten Abgangsgruppen vorgeschlagen (Schema 69), bei deren Eliminierung Sechs- oder Fünfringe bei der C-C-Bindungsknüpfung zum DDP in 4-, 7-, 11- und 14-Position entstehen. Dazu können zum Beispiel 2-Chlorphenyl- oder 8-Chlornaphthyl-DDP in Palladium-katalysierten Ringschlussreaktionen eingesetzt werden, wie sie erfolgreich für *ortho*-Amino-PDIs durchgeführt wurden.^[277]



Schema 69: Schematische Darstellung von C-C-Bindungsknüpfungen an Naphthyl-DDPs.

5.3.4 Optische Eigenschaften von Tetraaryl-2,9-diazadibenzoperylenen

Die optischen und elektrochemischen Eigenschaften von Diazadibenzoperylen werden durch Arylsubstituenten in *alpha*-Position beeinflusst. In Abbildung 80 und Tabelle 19 sind die optischen Eigenschaften der Aryl-DDPs zusammengefasst. **DDP 12**, **DDP 13** und **DDP 18** besitzen in DCM Absorptionsmaxima von 490 nm bzw. 497 nm, Emissionsmaxima zwischen 517 nm und 528 nm und damit eine STOKES-Verschiebung von etwa 30 nm. Für diese Verbindungen wird jeweils eine vibronische Progression mit einem Abstand von 30 nm beobachtet.

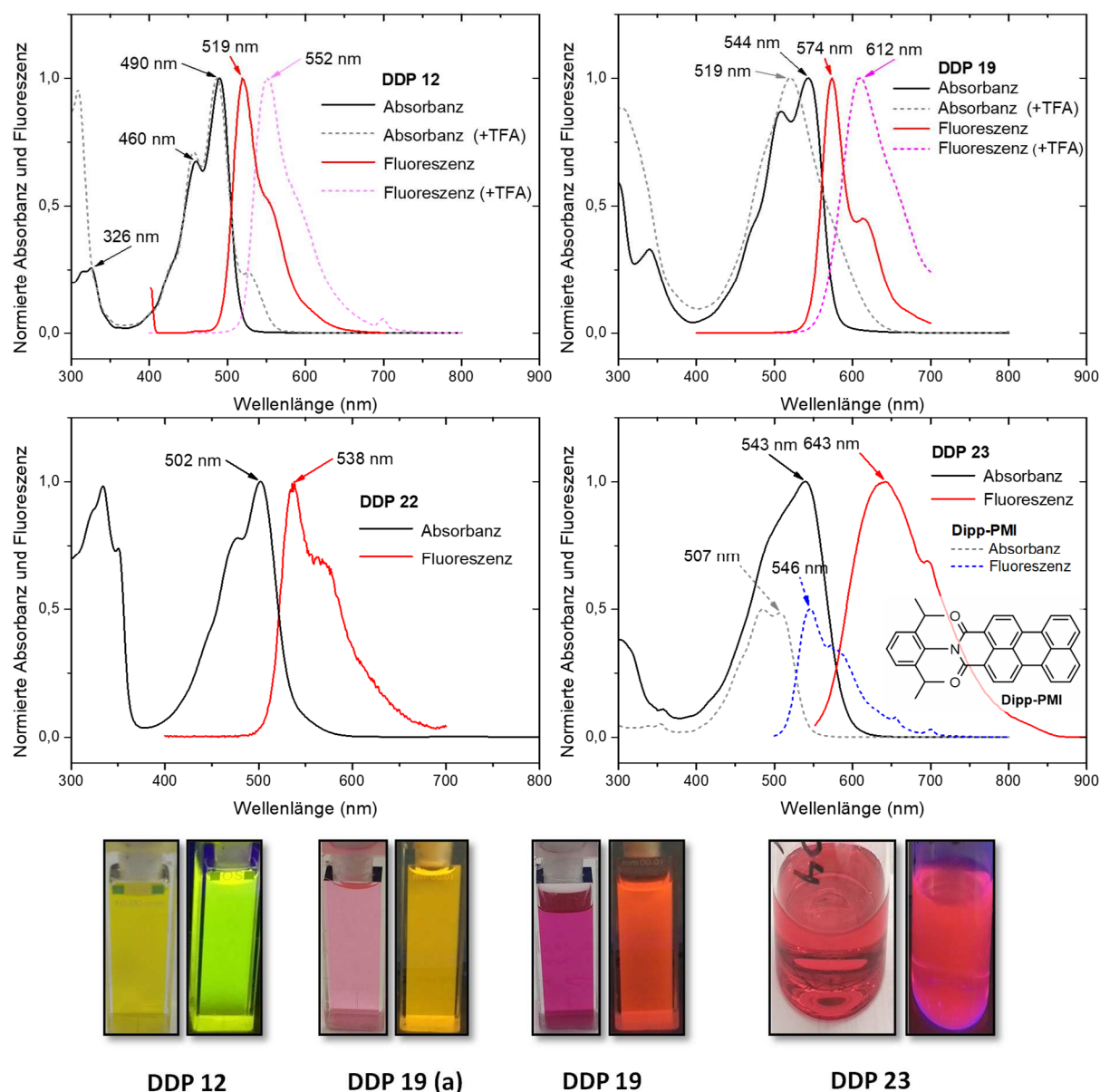


Abbildung 80: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **DDP 12** (oben links), **DDP 19** (oben rechts), **DDP 22** (unten links) und **DDP 23** (unten rechts) inklusive des separaten Arylsubstituenten (**Dipp-PMI**) in DCM. Emissionsspektren wurden bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm gemessen. Unten sind die Dichlormethanolösungen ohne Zusatz von TFA (**DDP 12**, **DDP 19 a**) und mit Zusatz von TFA (**DDP 19 b** und **DDP 23**) unter Umgebungslicht (links) und UV-Licht (366 nm, rechts) dargestellt.

Tabelle 19: Optische Eigenschaften der Aryl-DDPs in DCM. Die Fluoreszenzspektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm gemessen.

	R	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\epsilon(\lambda_{\text{abs}})/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\Delta(\lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{abs}})/\text{nm}$
DDP 12	Ph	490	86700	517 (552) ^a	27
DDP 13	4- <i>t</i> BuC ₆ H ₄	497	103400	528	31
DDP 18	3,5-C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂	490	100500	521	31
DDP 19	2-Thienyl	543 (519) ^a	120700	574 (612) ^a	31 (93) ^a
DDP 20	Ferrocenyl	576	n. b.	n. b.	n. b.
DDP 22	Dipp-NMI	502	121800	538	36
DDP 23	PMI-Dipp	543	n. b.	642 (609) ^a	99
Dipp-PMI		507	n. b.	546	39

^a 1% TFA hinzugefügt.

Die Einführung von 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylsubstituenten führt im Vergleich zu Phenylgruppen zu keiner Änderung des Absorptionsmaximums und nur zu einer kleinen Änderung des Emissionsmaximums (4 nm). Die Substitution mit *tert*-Butylphenylgruppen führt zu einer Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima um etwa 10 nm. Damit ist die Absorption und Emission von **DDP 12** um etwa 30 nm energiereicher als die unsubstituierter PDIs. Der Zusatz von Säuren wie TFA hat nur einen geringen Einfluss auf die Lage der Absorptionsbanden. Die Emission ist jedoch in Folge der Protonierung um 33 nm bathochrom verschoben. Die dabei beobachtete höhere STOKES-Verschiebung resultiert aus einer stärkeren Änderung des Dipolmoments im angeregten Molekül. Elektronenreichere Thienylgruppen resultieren in einem stärkeren bathochromen Effekt, so dass **DDP 19** eine Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima um 50 nm relativ zu **DDP 12** besitzt. Die Zugabe von TFA führt bei **DDP 12** und **DDP 19** zu einer Rotverschiebung der Emission um 33 nm bzw. 40 nm. Anders als für **DDP 12** ist die Absorption für **DDP 19** in Folge der Protonierung um 25 nm hypsochrom verschoben.

DDP 22 besitzt im Vergleich zu Phenyl-DDP ein ausgedehntes aromatisches System. Die Absorptions- bzw. Emissionsmaxima betragen 502 nm bzw. 538 nm und sind relativ zu **DDP 12** um 12 nm bzw. 19 nm rotverschoben. Das Absorptionsspektrum von **DDP 22** wird nicht von der Absorption der Naphthalinimid-Substituenten überlagert, da diese im Bereich von 250 - 300 nm absorbieren.

DDP 23 besitzt ein aromatisches System mit vier stark absorbierenden Perylenmonoimid-Substituenten (PMI). Das Absorptionsspektrum muss deshalb als eine Überlagerung von fünf Chromophoren verstanden werden. Die PMI-Substituenten tragen wesentlich zu den optischen Eigenschaften von **DDP 23** bei, da sie im Verhältnis 4:1 zum DDP-Gerüst vorliegen und ähnliche Extinktionskoeffizienten im Bereich von 500 nm bis 550 nm besitzen. Abbildung 80 zeigt jedoch, dass Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **DDP 23** nicht von den PMI-Substituenten dominiert werden, sondern sich als eine Summe beider aromatischer Systeme ergeben. Das

Absorptionsmaximum von **DDP 23** (543 nm) ist relativ zu **DDP 22** und dem freiem PMI-Substituenten um etwa 40 nm rotverschoben und das Emissionsmaximum um etwa 100 nm. **DDP 23** hat damit eine relativ große STOKES-Verschiebung von 100 nm.

5.3.5 Elektrochemische Eigenschaften von Tetraaryl-2,9-diazadibenzoperylenen

Die elektrochemischen Eigenschaften der Aryl-DDPs wurden mithilfe von Cyclovoltammetrie (CV) und Differentialpulsvoltammetrie (DPV) untersucht. DPV-Messungen liefern die gleichen Potentialwerte wie CV-Messungen. Jedoch ermöglichen sie auf Grund einer höheren Sensitivität gegenüber Stromflussänderungen relativ zum Grundstromfluss eine genauere Identifikation der Redoxpotentiale. Dies erleichtert besonders bei Verbindungen mit einer geringen Löslichkeit die Charakterisierung.^[278]

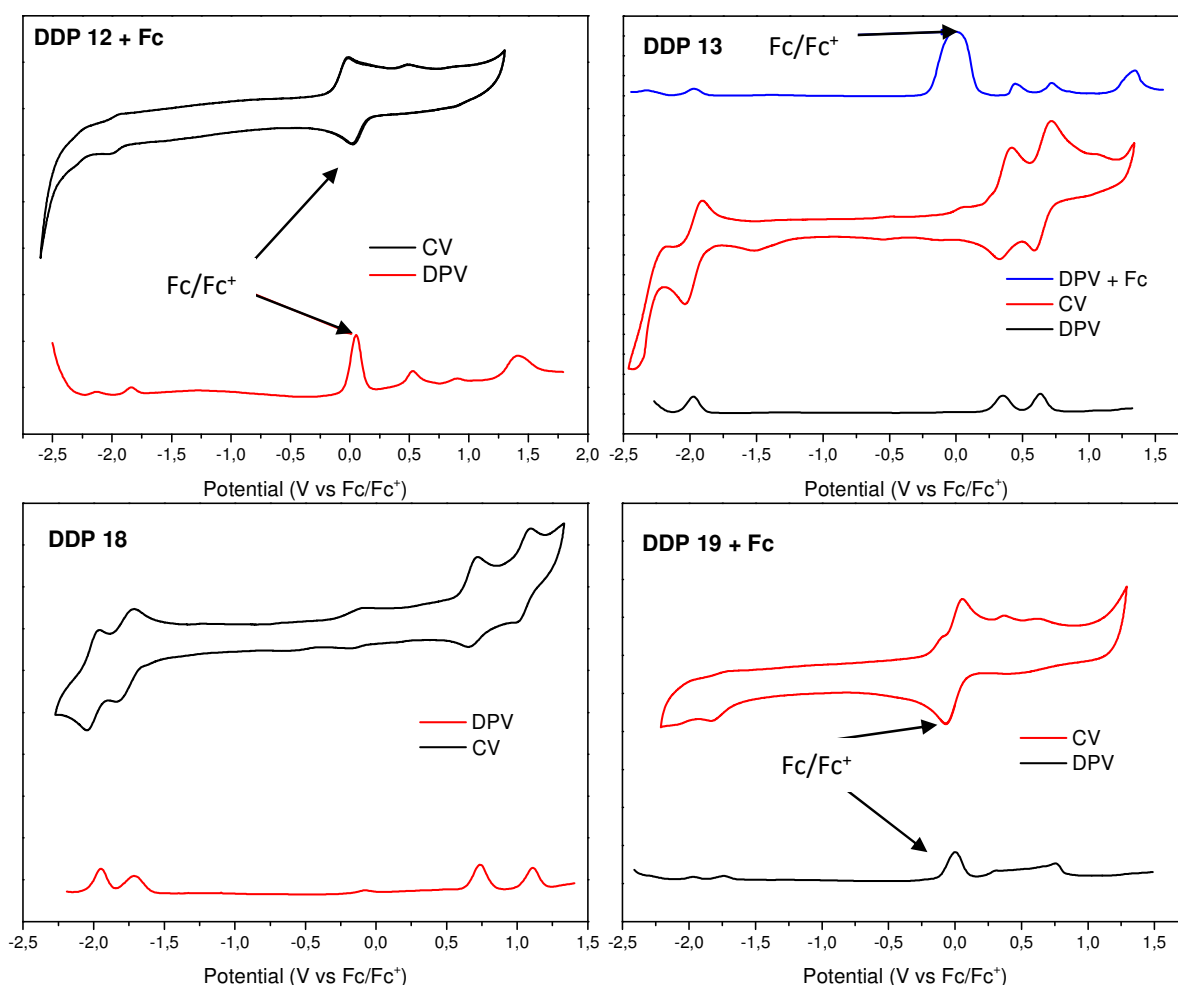


Abbildung 81: Voltammogramm (CV und DPV) von **DDP 12** (oben links), **DDP 13** (oben rechts), **DDP 18** (unten links) und **DDP 19** (unten rechts). Alle Messungen wurden in DCM bei Raumtemperatur und in 100 mM $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ -Leitsalzlösung bei 100 mV/s (CV) und 10 mV/s (DPV) durchgeführt.

Die Redoxpotentiale der Aryl-DDPs sind in Tabelle 20 zusammengefasst und ihre Voltammogramme (CV und DPV) in Abbildung 81 und Abbildung 82 dargestellt. Die Potentiale sind relativ zum

Redoxpotential des internen Standards Ferrocen (vs. Fc/Fc^+) angegeben, welches jeweils in der letzten Messung zwecks Eichung zur Probe hinzugefügt wurde. Das Redoxverhalten der Aryl-DDPs zeichnet sich in der Regel durch zwei reversible Reduktionspotentiale und zwei (quasi-reversible) Oxidationspotentiale aus. Für **DDP 12** und **DDP 13** werden zwei reversible Reduktionsprozesse bei -2.3 V und -2.0 V beobachtet. Die Reduktionspotentiale des elektronenärmeren **DDP 18** liegen bei -1.9 V und -1.7 V . Sie sind um 0.25 V für das erste und 0.4 V für das zweite Reduktionspotential niedriger als bei **DDP 12**: Elektronenarme 3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ -Substituenten führen dazu, dass **DDP 18** bei positiveren Spannungen reduziert wird als **DDP 12** und **DDP 13**. Für **DDP 12**, **DDP 13** und **DDP 18** werden weiterhin jeweils zwei zum Teil reversible Oxidationspotentiale beobachtet. **DDP 12** besitzt Oxidationspotentiale bei 0.5 V und 1.0 V . Für **DDP 12** wird unter den Messbedingungen keine Rückkehrwelle beobachtet, so dass hier ein nicht reversibler Prozess stattfindet. Das elektronenreichere **DDP 13** besitzt mit 0.4 V und 0.6 V niedrigere Oxidationspotentiale als das elektronenärmere **DDP 18** mit 0.8 V und 1.1 V . Damit ergibt sich, dass das Oxidationspotential mit zunehmend elektronenreichen Arylsubstituenten am DDP sinkt und mit elektronenarmen Arylsubstituenten steigt. Dies steht im Einklang, dass elektronenziehende Substituenten die Energie des HOMOs absenken. Die Reduktionspotentiale folgen diesem Trend, wenn auch weniger deutlich ausgeprägt. Sie liegen für die Aryl-DDPs in einem engen Potentialfenster bei -1.8 V bzw. -2.0 V für die erste Reduktion und -2.0 V bzw. -2.3 V für die zweite Reduktion. Elektronenarme Substituenten führen dabei tendenziell zu positiveren Reduktionspotentialen und energiereiche tendenziell zu negativeren Reduktionspotentialen. Elektronenziehende Substituenten führen erwartungsgemäß zu einer niedrigeren Energie des LUMOs. Berücksichtigt man noch zusätzlich die niedrigen Oxidationspotentiale des elektronenreicheren **DDP 19** (0.4 V und 0.7 V), so wird ersichtlich, dass die *alpha*-Arylsubstituenten einen starken Einfluss auf die Lage der Oxidationspotentiale und damit die HOMO-Energien von Aryl-DDPs haben. Je elektronenreicher der Arylsubstituent ist, desto energetisch höher liegt das HOMO eines Aryl-DDPs.

Die Potentialdifferenz $\Delta(E_{\text{ox1}} - E_{\text{red1}})$ ist für **DDP 12** und **DDP 18** mit 2.47 V identisch und nimmt für die elektronenreicheren **DDP 13** (2.33 V) und **DDP 19** (2.19 V) ab. Dieser Trend spiegelt sich bereits auf gleiche Weise in den HOMO–LUMO-Energiedifferenzen wider, die aus der optischen Bandlücke aus den Absorptionsspektren abgeleitet werden. Somit trifft die häufig genutzte näherungsweise Gleichsetzung von $\Delta(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ und $\Delta(E_{\text{ox1}} - E_{\text{red1}})$ für diese ausgewählten Moleküle sehr gut zu. Die geringe Abweichung der absoluten Energiewerte erklärt sich daraus, dass die Absorptionsspektroskopie die Energiedifferenz des Elektronenübergangs einer neutralen Verbindung liefert. Die Cyclovoltammetrie liefert jedoch unter anderem Reduktionspotentiale, die nicht identisch mit der Energie des LUMOs eines Moleküls sind, weil die reduzierten Moleküle ein Elektron mehr enthalten und dadurch unterschiedliche Reorganisationsenergien besitzen. Die Reduktionspotentiale der Aryl-

DDPs sind um etwa 1 V niedriger im Vergleich zu *N,N'*-Dialkylperylendiimiden, deren Reduktionspotentiale -1.1 V und -1.3 V betragen.^[63] Das Oxidationspotential von PDIs liegt mit 1.1 V ebenfalls um 0.2 V bis 0.6 V über denen der Aryl-DDPs. Somit sind die Aryl-DDPs schwerer zu reduzieren und leichter zu oxidieren.

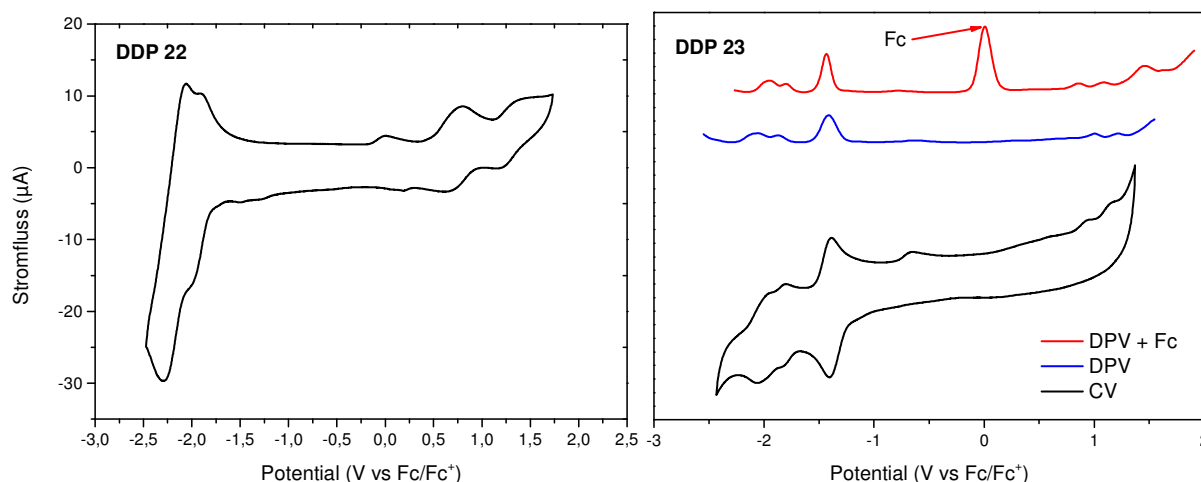


Abbildung 82: Voltammogramm (CV) von **DDP 22** (links), **DDP 23** (rechts). Alle Messungen wurden in 100 mM $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ -Leitsalzlösungen (DCM) bei Raumtemperatur mit einer Scanrate von 100 mV/s (CV) 10 mV/s (DPV) durchgeführt.

Für **DDP 22** werden zwei reversible Reduktionsprozesse bei -2.2 V und -1.9 V mittels CV beobachtet. Aus den vergleichsweise hohen Stromflüssen der Reduktionspotentiale lässt sich ableiten, dass die NMI-Akzeptor-Substituenten maßgeblichen Einfluss auf die Reduktion haben (Abbildung 82). Das Reduktionspotential des freien Naphthalinmonoimids (NMI) wird mit -1.80 V in DCM angegeben^[279] und liegt damit sehr nahe an den Reduktionspotentialen von **DDP 22**. Es kann deshalb angenommen werden, dass die Reduktion zumindest teilweise lokal am NMI-Substituenten stattfindet und dass das LUMO die größten Orbitalkoeffizienten auf den NMI-Substituenten besitzt. Eine Überlagerung von verschiedenen Reduktionspotentialen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Die reversiblen Oxidationspotentiale sind mit 0.7 V und 1.2 V vergleichsweise hoch und resultieren aus einem niedrig liegenden HOMO. Sie folgen damit dem zuvor beschriebenen Trend bei elektronenarmen Substituenten. Die Potentialdifferenz $\Delta(E_{\text{ox1}} - E_{\text{red1}}) = 2.62\text{V}$ ist die höchste aller untersuchten Aryl-DDPs.

Das Redoxverhalten von **DDP 23** wird ebenfalls von seinen Substituenten beeinflusst. Drei Reduktionspotentiale bei -2.0 V, -1.8 V und -1.4 V werden beobachtet. Mittels CV können zwei nicht reversible Oxidationspotentiale bei 0.9 V und 1.1 V bestimmt werden. DPV-Messungen offenbaren einen dritten Oxidationspeak bei 1.5 V. Für den freien PMI-Substituenten sind Redoxpotentiale bei etwa -1.4 V und -2.1 V und ein Oxidationspotential bei 1.0 V bekannt.^[33] Somit können mindestens das erste und das dritte Reduktionspotential sowie eines der Oxidationspotentiale dem PMI-Substituenten zugeordnet werden.

Die absoluten Energien des HOMOs und des LUMOs wurden durch elektrochemische Messungen in Relation zum Energieniveau der Referenz (Fc/Fc^+ mit 4.8 eV unterhalb des Vakuumniveaus) bestimmt.^[280] Bei den so erhaltenen Energien muss berücksichtigt werden, dass die elektrochemischen Messungen stets eine reduzierte oder oxidierte Spezies untersuchen, die ein anderes elektronisches Ensemble besitzen als neutrale Verbindungen. Dabei werden die unterschiedlichen Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, COULUMB-Wechselwirkungen und Reorganisationsprozesse vernachlässigt. Die spektroskopischen Messungen ermöglichen die Bestimmung der optischen Bandlücke $E_{g,\text{opt}}$, die dem HOMO-LUMO-Abstand entspricht. Durch Kombination beider Methoden wurden die HOMO- und LUMO-Energien experimentell bestimmt und mit DFT-Rechnungen bestimmten Werten verglichen (Tabelle 20).

Der experimentell bestimmte Einfluss der Substituenten auf die Grenzorbitalenergien wird durch DFT-Rechnungen bestätigt. Abbildung 83 visualisiert die Grenzorbitale der Aryl-DDPs und ihre Energien. HOMO und LUMO sind für **DDP 13**, **DDP 12** und **DDP 18** über das Perylengerüst gleichmäßig verteilt und besitzen nur geringe Orbital-Koeffizienten an der Arylsubstituenten. Für niedriger liegende MOs (HOMO–2, HOMO–1) zeigen DFT-Rechnungen eine stärkere Beteiligung der Substituenten. Jedoch liegt keine elektronische Entkopplung vor, so dass Substituenten in *alpha*-Position am DDP einen direkten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften haben. Mittels TDDFT-Rechnungen wird gezeigt, dass die elektronische Anregung hauptsächlich durch einen HOMO \rightarrow LUMO und zu einem geringeren Anteil (unter 10%) durch einen HOMO–2 \rightarrow LUMO+1-Übergang verursacht werden (Anhang).

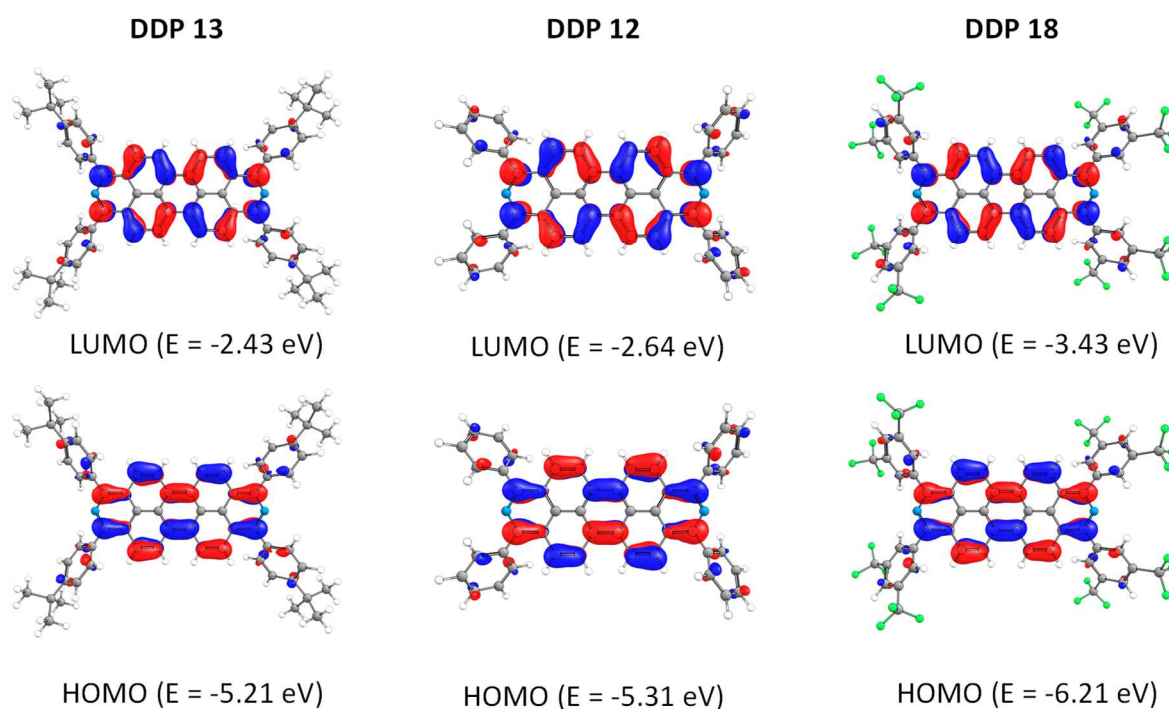


Abbildung 83: Mittels DFT-Rechnungen (def2-TZVPP/PBE0) berechnete Grenzorbitale von **DDP 13**, **DDP 12** und **DDP 18**.

Tabelle 20: Elektrochemische und optische Eigenschaften und experimentell bestimmte und mittels DFT berechnete Energien der Grenzorbitale von Aryl-2,9-Diazadibenzoperylenen.

Verbindung	Elektrochemische Messungen							Optische Messungen			DFT-Rechnungen ^c		
	E_{Red3} (V)	E_{Red2} (V)	E_{Red1} (V)	E_{Ox1} (V)	E_{Ox2} (V)	E_{Ox3} (V)	E_{Ox1} (V) – E_{Red1} (V)	E_{HOMO}^a	E_{LUMO}^b	$E_{g, \text{opt}}^d$	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$
DDP											–5.69	–2.58	2.11
DDP 12		–2.29	–1.96	0.51	1.02		2.47	–5.31	–2.86	2.45	–5.31	–2.64	2.67
[DDP 12+2H]²⁺											–10.57	–7.80	2.78
DDP 13		–2.32	–1.97	0.36	0.64		2.33	–5.16	–2.75	2.41	–5.21	–2.43	2.77
DDP 18		–1.93	–1.71	0.76	1.12		2.47	–5.56	–3.11	2.45	–6.21	–3.43	2.79
DDP 19		–2.01	–1.75	0.39	0.66		2.14	–5.19	–2.98	2.21	–5.22	–2.70	2.52
[DDP 19H+2H]²⁺										2.15	–10.40	–7.87	2.53
DDP 22		–2.17	–1.91	0.71	1.27		2.62	–5.51	–3.14	2.37			
DDP 23	–2.02	–1.84	–1.41	0.89	1.10	1.47	2.30	–5.69	–3.55	2.14			
DDP 20				0.05	0.80			–4.85	–2.89 ^e	1.96 ^e	–5.04	–2.52	2.52

^a $E_{\text{HOMO}, \text{CV}} = -4.8 \text{ eV} - e(E_{\text{Ox1}})$, ^b $E_{\text{LUMO}, \text{opt}} = E_{\text{HOMO}, \text{CV}} + E_{g, \text{opt}}$, ^cDFT (def2-TZVPP/PBE0).

^dZur Berechnung der optischen Bandlücke $E_{g, \text{opt}}$ werden in der Literatur mehrere Methoden beschrieben:

(1) Durch Bestimmung von λ_{onset} mittels eines Tauc-Plots (Auftragung der Photonenenergie $h\nu$ gegen $\alpha h\nu$, mit dem Absorptionskoeffizienten α),^[267] (2) $E_{g, \text{opt}} = \frac{1}{2}(E_{\text{abs}} + E_{\text{em}})$ ^[281] oder (3) als Schnittpunkt der normierten Absorptions- und Fluoreszenzspektren.^[282] Da sich die erhaltenen Werte bei allen drei Methoden um weniger als 0.1 eV unterscheiden, wurde Methode (3) auf Grund der einfachen Bestimmung der Werte verwendet.

^eBerechnet nach Methode (1), da keine Emission stattfindet. Das Energieniveau von Fc/Fc^+ liegt 4.8 eV unterhalb des Vakuumniveaus.^[280]

DDP 19 ist gemäß DFT-Rechnungen ähnlich elektronenreich wie **DDP 20** und besitzt ein hochliegendes HOMO und LUMO (Abbildung 84). Während HOMO und LUMO im Wesentlichen über das aromatische Grundgerüst verteilt sind, besitzen die niedrigliegenden Orbitale (HOMO–1, HOMO–2) mehr Substituenten-Charakter. TDDFT-Rechnungen zeigen für **DDP 19** zwei angeregte Zustände bei 542 nm und 521.8 nm, die jeweils durch die Übergänge HOMO → LUMO+1 und HOMO → LUMO hervorgerufen werden. Während bei **DDP 20** eine räumliche Trennung der an der Anregung beteiligten Orbitale vorliegt, ist für **DDP 19** das niedrigste nicht DDP-Orbital HOMO–2. Die Einführung von noch elektronenreicheren Substituenten könnten demnach zu einer deutlicheren Separierung dieser Orbitale führen.

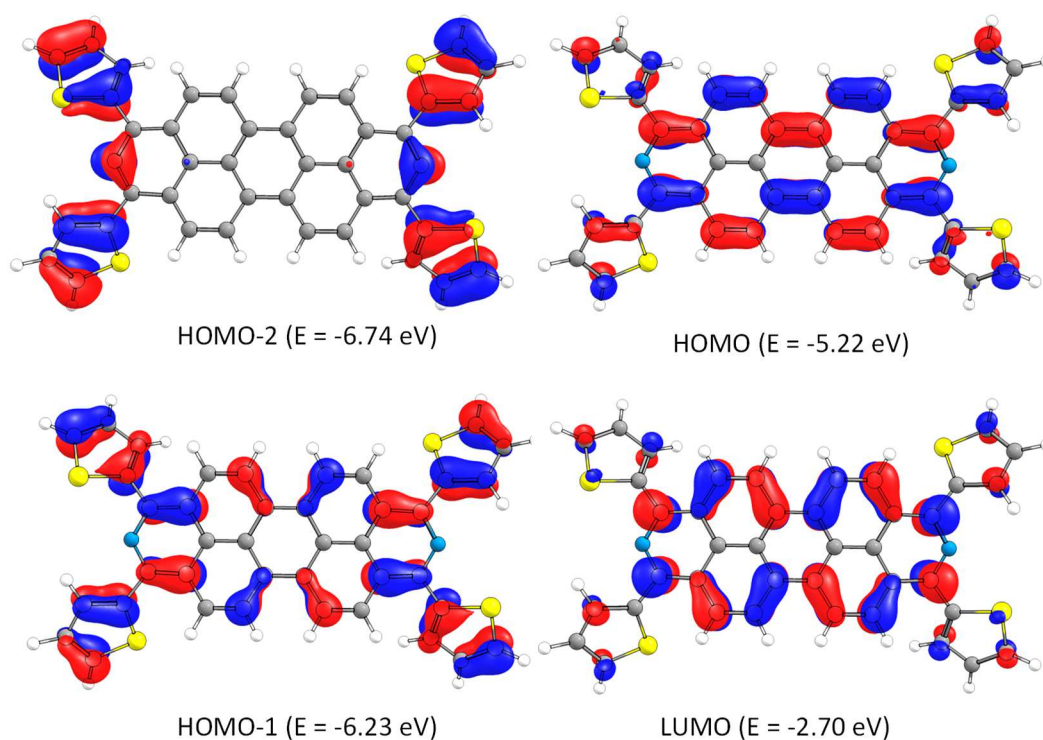


Abbildung 84: Auftragung der Grenzorbitale von **DDP 19** und ihre Energien.

Abbildung 85 visualisiert die experimentell bestimmten HOMO- und LUMO-Energien. Im Vergleich zu PDIs sind die Aryl-DDPs elektronenreich, wobei **DDP 18** und **DDP 23** energetisch im Bereich der elektronenarmen PDIs liegen.^[5] Verglichen mit den für die Anwendung als n-Typ Halbleiter optimierten *bay*- und *alpha*-funktionalisierten PDIs zeigt sich, dass die Aryl-DDPs ohne Kernsubstitution am DDP-Gerüst relativ hochliegende Grenzorbitale besitzen.

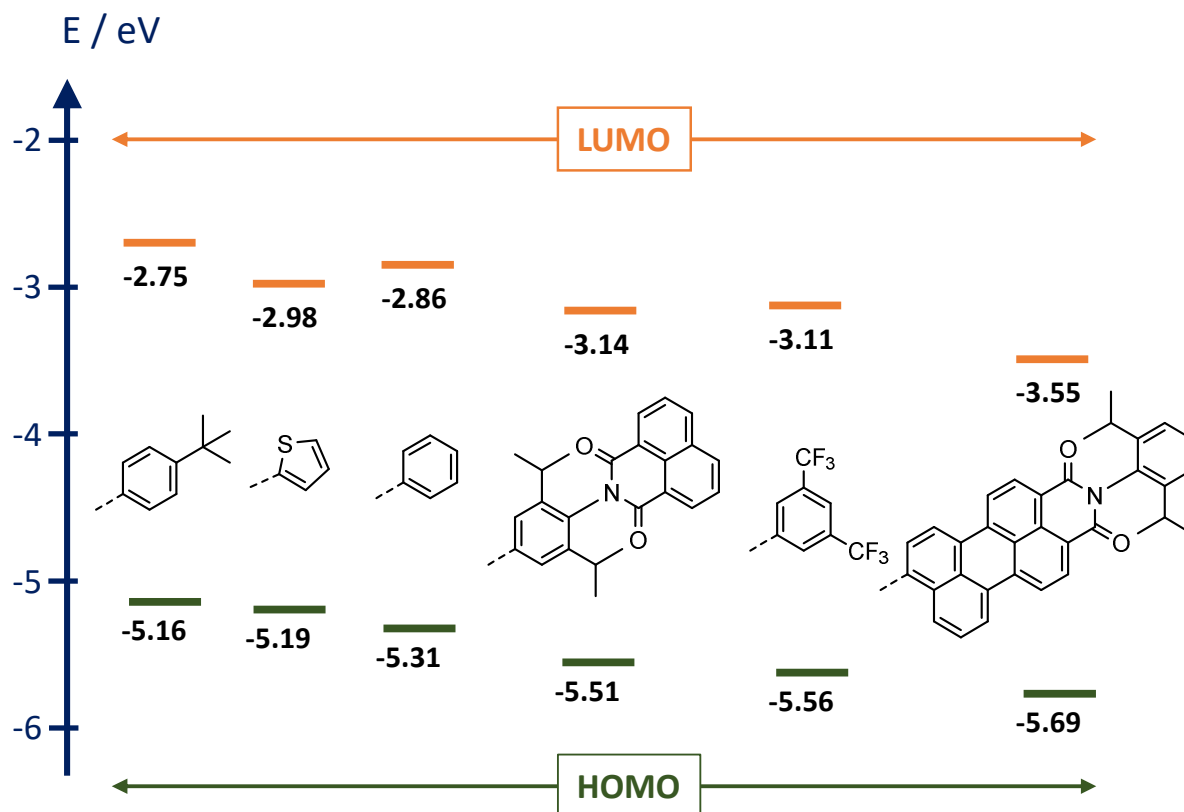


Abbildung 85: Mittels Cyclovoltammetrie und Absorptionsspektroskopie bestimmte HOMO- und LUMO-Energien von Aryl-DPPs.

Für elektronenarme, *ortho*-funktionalisierte PDIs werden HOMO-Energien zwischen -6.7 eV (Tetracyano-PDI) und -5.6 eV (Tetraoctylamino-DPI) berichtet (Abbildung 86).^[174] Die LUMO-Energien betragen zwischen -4.4 eV bzw. -3.2 eV. Für *N,N'*-Dioctyl-1,6,7,12-tetrachlorperylendiimid (Cl_4 -PDI), den Klassiker der *bay*-substituierten PDIs, werden die Energien mit -6.4 eV (HOMO) und -4.1 eV (LUMO) angegeben.^[174] Werden ausgehend von diesem Tetrachlor-PDI Substituenten in *ortho*-Position eingeführt, so dass eine achtfache Substitution des PDI-Kerns vorliegt, können HOMO und LUMO weiter werden. So führen weitere Cyanosubstituenten bei Cl_4CN_4 -PDI zu einer Senkung des HOMO auf -6.8 eV und des LUMO auf -4.7 eV.^[174] Elektronenreiche Aminophenyl-Substituenten führen zu einer Anhebung des HOMOs auf -5.6 eV und des LUMOs auf -3.9 eV.^[277]

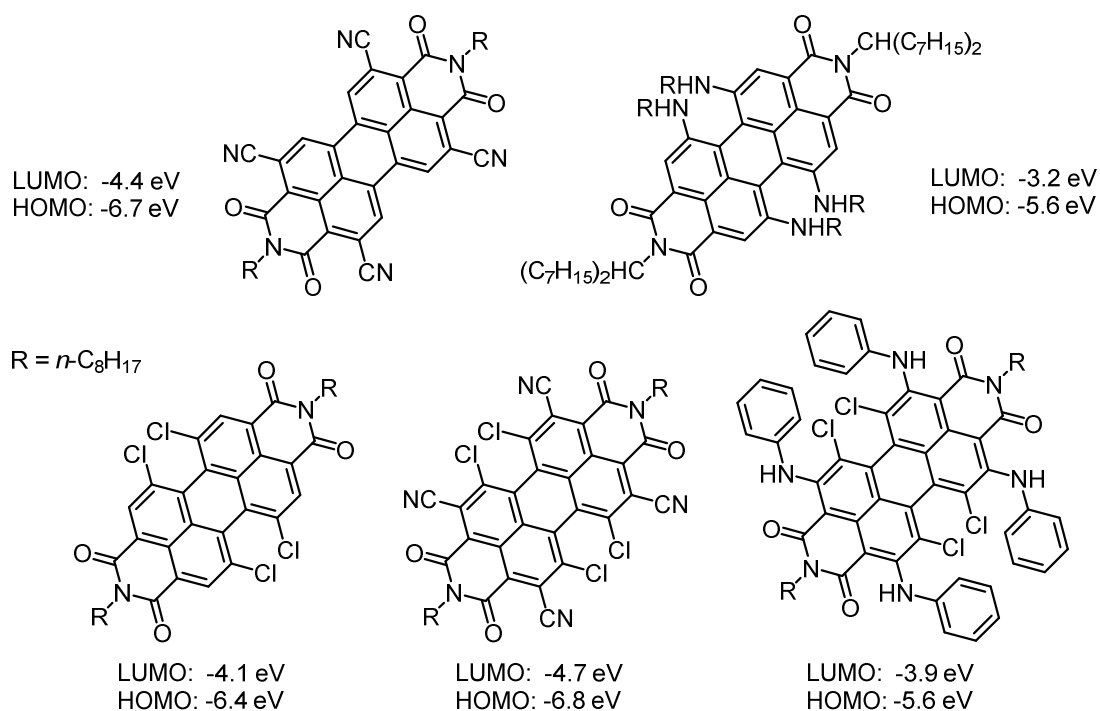


Abbildung 86: Bay- und ortho-funktionalisierte PDIs und experimentell bestimmte HOMO- und LUMO-Energien.^[174, 277]

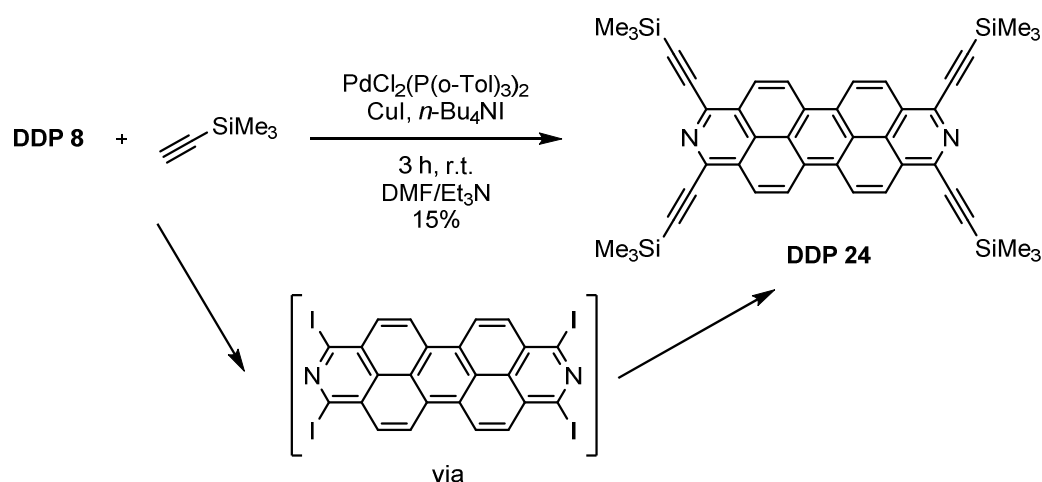
PDIs mit besonders niedrigen LUMO-Energien sind attraktive Moleküle, weil sie als potentiell luftstabile n-Typ-Halbleitermaterialien eingesetzt werden können. Hochliegende LUMOs hingegen versprechen hohe *open-circuit voltages* V_{OC} in organischen *bulk heterojunction* Solarzellen, die durch die Energiedifferenz des LUMOs des Akzeptors, z. B. PDIs, und des HOMOs des Donormaterials bestimmt werden.^[268] Auch ohne Kernsubstitution sind Aryl-DDPs vielversprechende Kandidaten für eine solche Anwendung, da die LUMO-Energien zusätzlich durch Einführung elektronenreicherer Arylsubstituenten, wie zum Beispiel 4-Amino- und 4-Methoxyphenyl-Substituenten, weiter angehoben werden können.

5.4 Tetraalkinyl-2,9-diazadibenzoperylene

Neben Arylsubstituenten bieten Alkynylsubstituenten eine weitere Möglichkeit, die Eigenschaften von DDPs zu tunen und durch Benzanellierung zu erweitern.^[103] Eine Erweiterung des aromatischen Systems von DDPs wird exemplarisch für das Einführen von Alkynylsubstituenten in *alpha*-Position mittels SONOGASHIRA-Kupplungsreaktionen vorgestellt. Zusätzlich werden erste Versuche zur Alkenyl-Funktionalisierung mittels HECK-Reaktionen beschrieben.

5.4.1 Synthese von Tetraalkinyl-2,9-diazadibenzoperylen

Die Einführung des einfachsten Alkins ist auf direktem Weg durch Umsetzung mit Ethin nicht sinnvoll, da die beidseitige Reaktivität des Acetylens zu einem Produktgemisch und niedrigen Ausbeuten führt.^[283] Aus diesem Grund wird in der Regel ein geschütztes Ethin in Form von Trimethylsilylacetylen eingesetzt. Bei der Umsetzung des Tetratriflats **DDP 8** mit Trimethylsilylacetylen wurde das Tetraalkin **DDP 24** in einer Ausbeute von 15% erhalten (Schema 70). Bereits nach drei Stunden bei Raumtemperatur in DMF wird eine vollständige Umsetzung von **DDP 8** beobachtet.



Schema 70: Synthese von **DDP 24** mittels SONOGASHIRA-Kupplung.

Der Einsatz von Tetrabutylammoniumiodid spielt bei diesem Reaktionsprotokoll eine entscheidende Rolle, da es zur *in situ*-Bildung von Aryliodiden führt,^[284] die in der SONOGASHIRA-Kupplung reaktiver als Triflate sind. So findet die in Schema 70 beschriebene Umsetzung ohne Tetrabutylammoniumiodid nicht statt. Auch bei einer erhöhten Temperatur von 70 °C wird nur die Zersetzung des Edukts beobachtet. Ein kupferfreies SONOGASHIRA-Reaktionsprotokoll führt bei Einsatz von **DDP 8** ohne Iodid^[285] bei Raumtemperatur zu keiner Umsetzung und bei höheren Temperaturen zur Zersetzung des Edukts.

DDP 24 ist als isolierter Feststoff an Luft stabil. Bei der Synthese von entstehen Nebenprodukte, die auf Grund sehr ähnlicher R_f -Werte nur schwer abzutrennen sind. Reines **DDP 24** wurde mittels

präparativer Dünnschichtchromatographie erhalten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Dublettensignale der aromatischen Protonen bei 9.3 ppm und 8.8 ppm (Abbildung 87). Somit haben die Ethinylsubstituenten einen ähnlich elektronenziehenden Effekt wie die Arylsubstituenten.^a

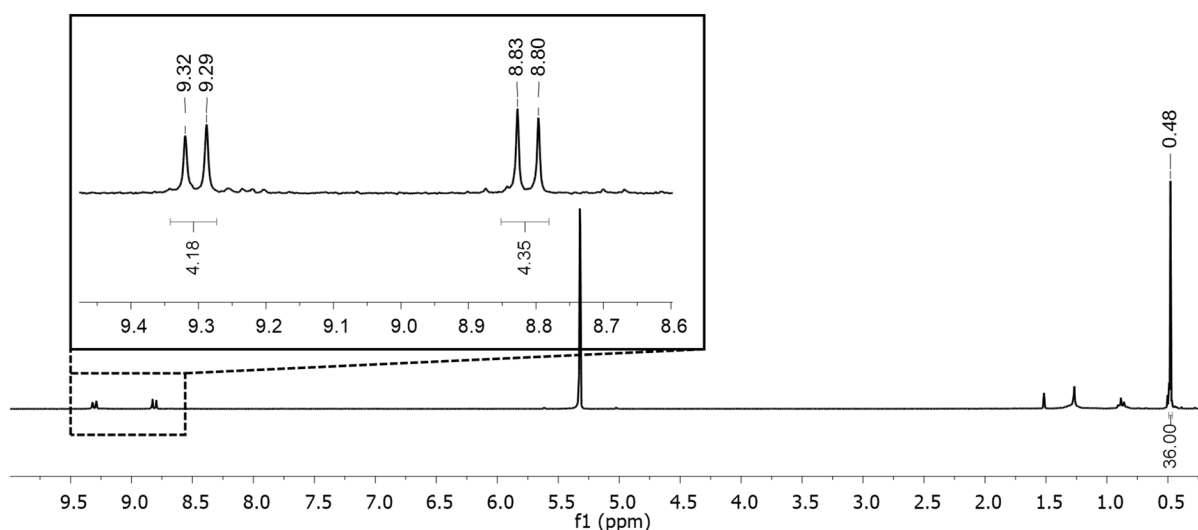


Abbildung 87: ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 300 K) von **DDP 24**.

DDP 24 eignet sich nach Entschützung des terminalen Alkins zum Aufbau aromatischer Systeme und zur Modifikation der elektronischen Eigenschaften durch Einführen weiterer Substituenten in terminaler Alkinposition. Erste Entschützungsreaktionen wurden durch Umsetzung mit Cäsiumfluorid in einem DCM-Methanol-Gemisch durchgeführt. Dabei ist die langsame Bildung eines Niederschlags zu beobachten. Das lösliche Reaktionsprodukt enthält nach Filtration über Kieselgel gemäß ^1H -NMR-Spektrum keine Trimethylsilylgruppen, es findet eine vollständige Entschützung statt. Allerdings werden mehrere Signale aromatischer Protonen zwischen 7.1 ppm und 6.9 ppm beobachtet, die auf die Bildung eines Produktgemisches hinweisen. Daneben bildet sich ein in DCM unlösliches Produkt, das in d_1 -TFA im ^1H -NMR-Spektrum nur zwei miteinander koppelnde Protonensignale zeigt (Abbildung 88). Dies liefert damit einen Hinweis auf das entschützte **DDP 24**, das mittels Massenspektrometrie bisher nicht nachgewiesen werden konnte. Im Bereich zwischen 3 ppm und 4 ppm kann kein Signal eindeutig dem terminalen Alkinproton zugeordnet werden.

^a ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): $\delta(\text{DDPPH}_4) = 9.25$ ppm und 8.80 ppm.

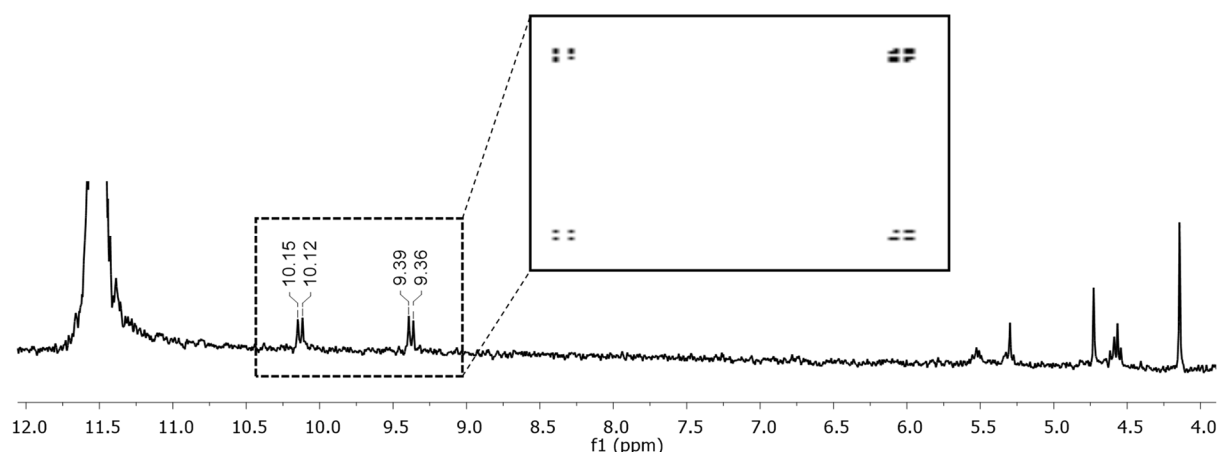
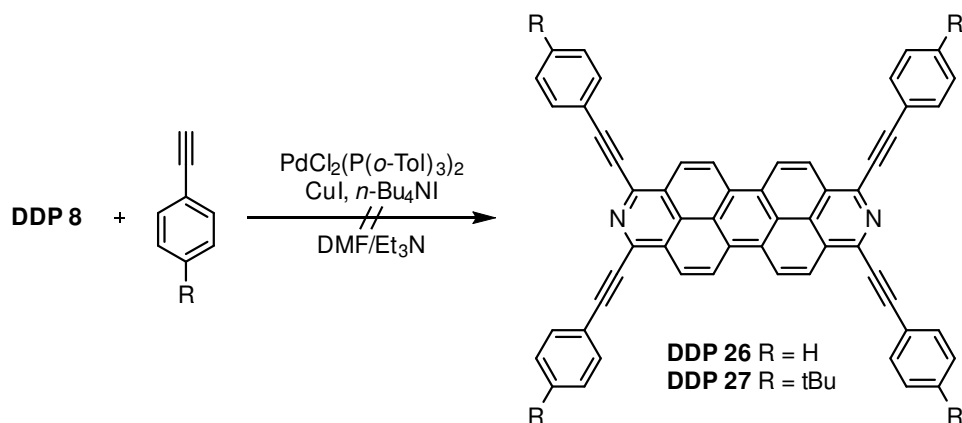


Abbildung 88: ^1H -NMR-Spektrum (d_1 -TFA, 300 MHz, 300 K) eines wenig löslichen Produkts nach der Umsetzung von **DDP 24** mit CsF. Ausschnitt eines ^1H -COSY-NMR-Spektrums, das die Kopplung der aromatischen Protonensignale zeigt (eingefügt).

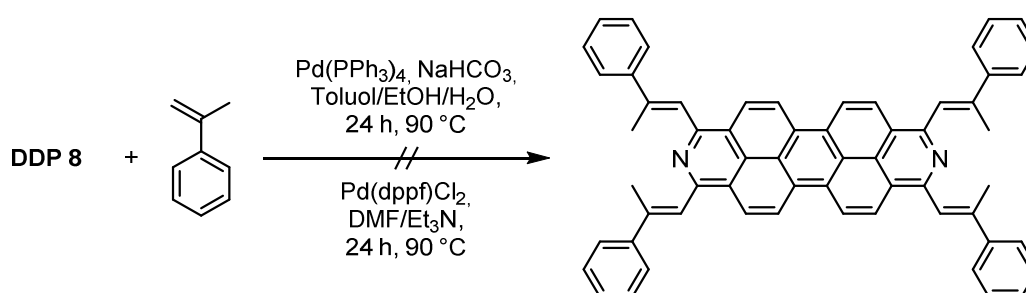
Weitere Umsetzungen mit zwei Phenylacetylenen führten unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen zu keinem eindeutig nachweisbaren Produkt (Schema 71). Es ist bekannt, dass elektronenziehende Substituenten am Arylhalogenid eine Kreuzkupplung beschleunigen.^[283] Auch wurden Hinweise erhalten, dass für elektronärmeres Phenylacetylen eine Beschleunigung der Reaktion mit Phenylbromiden bei der SONOGASHIRA-Reaktion stattfindet.^[283] Deswegen ist der elektronärmere Charakter des Phenylacetylene im Vergleich zu Trimethylsilylacetylen keine Erklärung für die ausbleibende Bildung von **DDP 26** und **DDP 27**.



Schema 71: Versuch der Darstellung Arylacetylen-substituierter DDPs unter Sonogashira-Kupplungsbedingungen.

Die Untersuchung von kupferfreien SONOGASHIRA-Reaktionen, auch HECK-Typ-Alkinylierung genannt,^[286-287] deuten darauf hin, dass in Abhängigkeit vom elektronischen Einfluss der Substituenten an Phenylacetyl^[287]en unterschiedlichen Reaktionspfade vorliegen. Abhängig vom Reaktionspfad ist demnach die Wahl der Base für den Erfolg der Kreuzkupplung entscheidend.^[288] Während für elektronenreiche 1-Alkine eine hohe Nukleophilie der Base wichtig ist, benötigen elektronenarme Acetylene starke, nicht nukleophile Basen. Der Einsatz stärkerer Basen als Triethylamin, die nicht durch hohe Nukleophilie zur Zersetzung des Edukts beitragen, könnte demnach eine erfolgreichere Synthese von **DDP 26** und weiteren 1-Alkynyl-DDPs zukünftig ermöglichen.

Erste Versuche zur Darstellung von vinylfunktionalisierten DDPs bei der Umsetzung von **DDP 8** mit 2-Phenylpropen (Schema 72) führten unter Standard-HECK-Reaktionsbedingungen nicht zur Bildung von Alkenyl-DDPs. Sowohl die Umsetzung in Toluol/Ethanol/Wasser als auch in DMF/Et₃N führten zu keiner Produktbildung. Während in DMF eine vollständige Zersetzung des Edukts zu einem violetten unlöslichen Feststoff stattfand, führte die Umsetzung in Toluol zu einem Produktgemisch, das im ¹H-NMR-Spektrum neue Signale aromatischer Protonen zeigte. Diese Signale konnten nicht dem Zielprodukt zugeordnet werden. Als Startpunkt für weiterführende Reaktionen sollte die mögliche positive Wirkung von Iodiden als Promotoren berücksichtigt und in Anlehnung an die durchgeführten SONOGASHIRA-Reaktionen elektronenreichere und sterisch weniger anspruchsvolle Alkene als Edukte untersucht werden.



Schema 72: Versuche zur Darstellung von *alpha*-styrylfunktionalisierten DDPs.

5.4.2 Elektronische Eigenschaften von Tetraalkinyl-2,9-diazadibenzoperylen

Mittels Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Cyclovoltammetrie und DFT-Rechnungen wurde der Einfluss der Ethinylsubstituenten an **DDP 24** untersucht. Das Absorptionsspektrum weist eine intensive Bande im UV-Bereich bei 260 nm auf, die durch π - π^* -Übergänge am Alkin hervorgerufen wird (Abbildung 89).^[289] Im sichtbaren Bereich wird in DCM ein Absorptionsmaximum bei 522 nm mit der für DDPs typischen vibronischen Progression beobachtet. Das Emissionsmaximum ist mit 528 nm nur wenig energieärmer. Mit einer STOKES-Verschiebung von nur 6 nm besitzt **DDP 24** die geringste STOKES-Verschiebung aller untersuchten DDPs. Im angeregten Zustand findet dementsprechend kaum Energieverlust durch Vibration oder intramolekulare Rotation der Ethinylsubstituenten statt. Diese Eigenschaft macht 1-Alkinyl-DDPs zu idealen Kandidaten für Fluoreszenzfarbstoffe mit hohen Quantenausbeuten. Die Absorptions- und Emissionsmaxima sind im Vergleich zu den Phenyl-DDPs um etwa 30 nm bzw. 0.1 eV rotverschoben

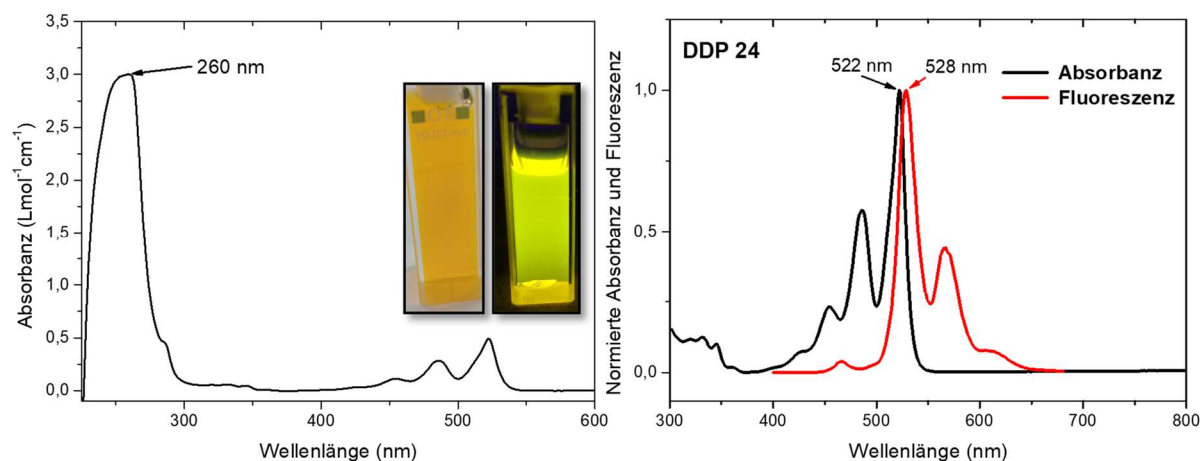


Abbildung 89: Links: UV/Vis-Spektrum von **DDP 24** in DCM mit einer Absorptionsbande bei 260 nm und **DDP 24** in DCM unter Umgebungslicht und bei einer Anregung mit 366 nm (eingefügt). Rechts: Normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **DDP 24** in DCM mit einer STOKES-Verschiebung von 6 nm. Die Anregung erfolgte bei $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm.

Die Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften und der Grenzorbitalenergien erfolgte mittels Cyclovoltammetrie und Differentialpulsvoltammetrie. Abbildung 90 zeigt das Cyclovoltammogramm von **DDP 24**. Es werden im Gegensatz zu den Phenyl-DDPs keine Reduktionspotentiale beobachtet und nur ein Oxidationspotential bei 1.0 V gemessen. Es ist um 0.5 V höher als das erste Oxidationspotential und identisch zum zweiten Oxidationspotential des DDPPh₄, **DDP 12**.

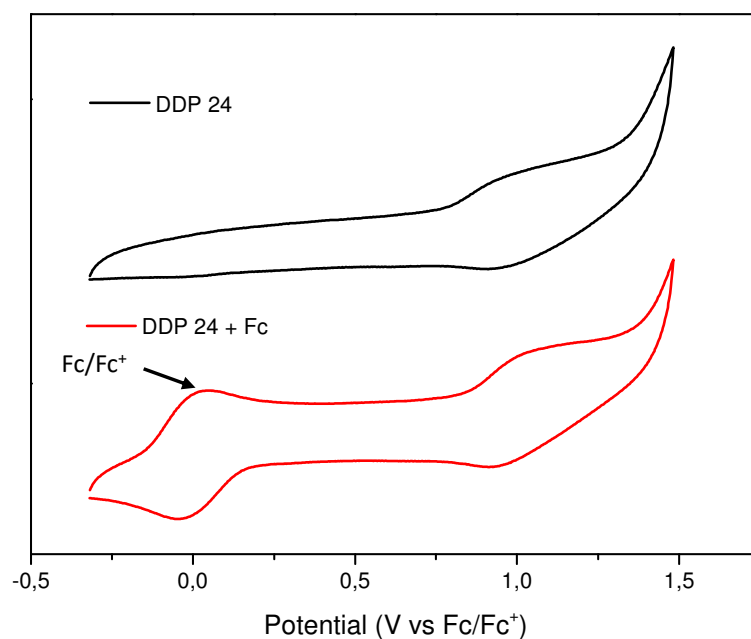


Abbildung 90: Cyclovoltammogramm des **DDP 24** ohne und in Gegenwart von Ferrocen.

Aus den optischen und elektrochemischen Messdaten werden die Energien der Grenzorbitale bestimmt, die in Tabelle 21 zusammengefasst sind. Mit $E_{\text{HOMO}} = -5.8$ eV und $E_{\text{LUMO}} = -3.4$ sind die Energien der Grenzorbitale um 0.6 eV niedriger als die Werte für das Tetraphenylderivat **DDP 12**. Daraus lässt sich ein stärker elektronenziehender Charakter der Ethinylsubstituenten im Vergleich zu den Phenylsubstituenten ableiten.

Tabelle 21: Gemessene und berechnete Energien der Grenzorbitale des **DDP 24** in eV, wenn nicht anders angegeben.

E_{ox1} (V)	$E_{\text{HOMO, CV}}^a$	$E_{\text{LUMO, CV}}$	$E_{\text{HOMO, DFT}}$	$E_{\text{LUMO, DFT}}$	$E_{\text{HOMO, DFT}} - E_{\text{LUMO, DFT}}$	E_{LUMO}^b	$E_{\text{g, opt}}$
1.0	-5.80	n. b.	-5.50	-3.04	2.46	-3.44	2.36

^a $E_{\text{HOMO, CV}} = -4.8 \text{ eV} - e(E_{\text{ox1}})$, ^b $E_{\text{LUMO, opt}} = E_{\text{HOMO, CV}} + E_{\text{g, opt}}$.

Mittels DFT-Rechnungen wurden die Energien der Grenzorbitale (Abbildung 91) bestimmt. Noch deutlicher als bei den Aryl-DDPs findet eine Delokalisierung der Grenzorbitale über das gesamte aromatische System statt, an dem auch die Alkynylsubstituenten vollständig beteiligt sind. Die direkte Konjugation der Alkynylsubstituenten führt zu einer zwingenden Erweiterung des aromatischen Systems, da sich die *alpha*-Substituenten nicht wie bei Aryl-DDPs senkrecht zum aromatischen System anordnen können. Daraus ergibt sich für die zukünftige Optimierung von DDPs, dass die elektronischen Eigenschaften durch Variation der Alkynylreste direkt beeinflusst werden können, da sie an der für die Anregung involvierten MOs beteiligt sind. TDDFT-Rechnungen zeichnen für **DDP 24** für die elektronische Anregung im sichtbaren Bereich hauptsächlich Übergänge vom Typ HOMO → LUMO- und zu einem geringeren Anteil HOMO → LUMO+1 verantwortlich.

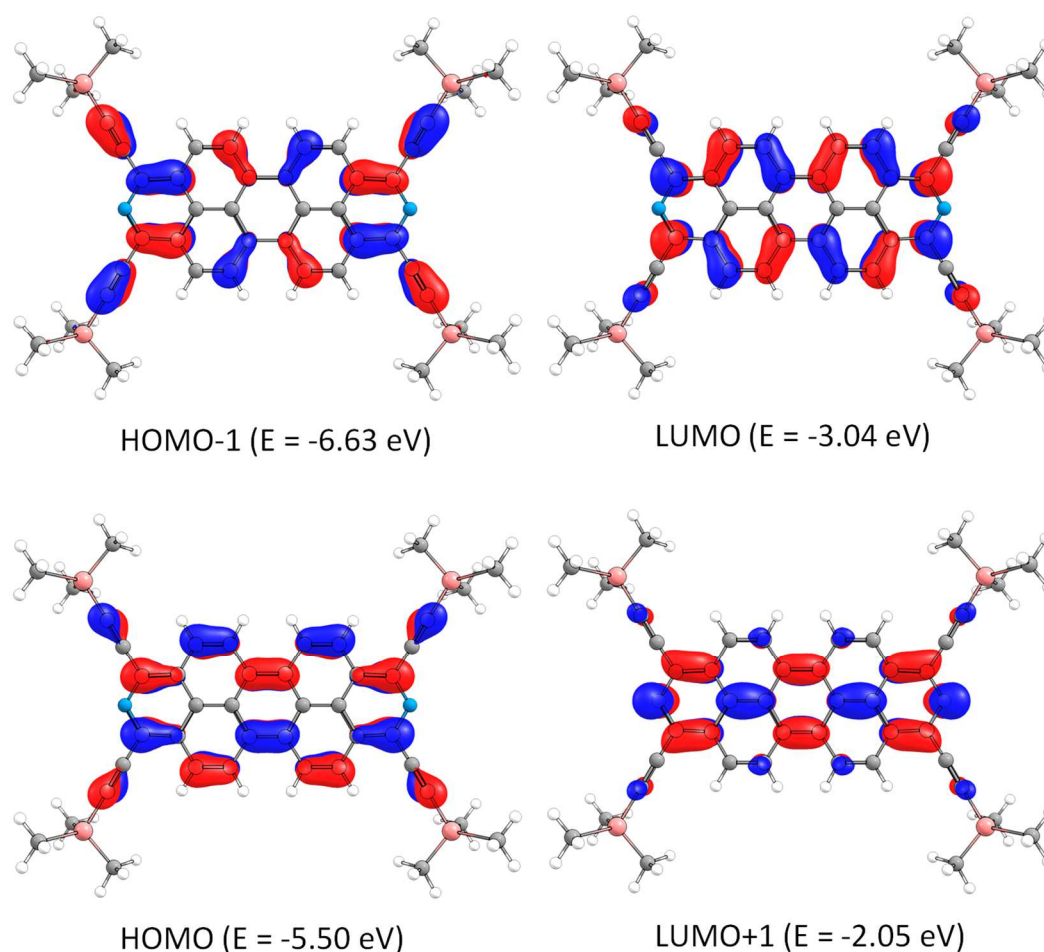
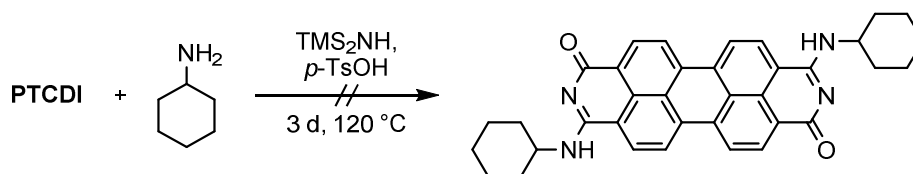


Abbildung 91: Mittels DFT-Rechnungen (def2-TZVPP/PBE0) berechnete Grenzorbitale von **DDP 24** und ihre Energien.

5.5 Tetraamino-2,9-diazadibenzoperylene

Die vorgestellten Alkynyl- und Aryl-DDPs sind im Vergleich zu PDIs elektronenreichere Verbindungen. Eine zusätzliche Anhebung der Grenzorbitalenergien und damit eine Umpolung und Umwandlung in p-Halbleiternmaterialien wird durch Einführung von Donorfunktionen am DDP erwartet. Aus diesem Grund ist die Aminierung von DDPs als Methode der Umpolung vielversprechend.

Erste Versuche zur Aminierung der Carbonylfunktionen von PDIs wurden in dieser Arbeit ausgehend von PTCDI durchgeführt. Diese bauten auf der Silylierung von Alkoholen und enolisierbaren Carbonylen durch Hexamethyldisilazan (HHMDS)^[290] und auf den Arbeiten von VORBRÜGGEN zur direkten Aminierung von aromatischen Carbonyl- und Hydroxy-Stickstoffheterozyklen auf.^[291-292] Es zeigte sich aber, dass die Reaktionsbedingungen nach VORBRÜGGEN ungeeignet sind, um PTCDI zu aminieren. Das chemisch verwandte 2-Pyridon gehört bereits zu den unreaktivsten untersuchten Carbonylverbindungen und wird nur bei Temperaturen von 200 °C und in Gegenwart von starken Säuren aminiert. Carbonsäureimide wurden bisher nicht untersucht und sind auf Grund der relativ geringen Reaktivität für direkte Aminierungen der Carbonylfunktion auf diesem Weg deshalb vermutlich nicht zugänglich. Die in Schema 73 durchgeführte Reaktion führte zu keinem nachweisbaren Umsatz von PTCDI.



Schema 73: Versuch der direkten Aminierung von PTCDI.

Da bei der Eintopfsynthese zur direkten Aminierung zu keinem Zeitpunkt ein gelöstes Produkt beobachtet wurde und da eine direkte zweifache Silylierung von Carbonsäureimiden in der Literatur bisher nicht beschrieben wurde, kann angenommen werden, dass der erste Schritt, die Silylierung von PTCDI, nicht stattfindet. Durch die Synthese von **DDP 1** konnte im Laufe dieser Arbeit jedoch ein silyliertes Edukt für die direkte Aminierung erhalten werden, das als *in situ* generiertes Zwischenprodukt bei der Synthese nach VORBRÜGGEN vermutet wird.

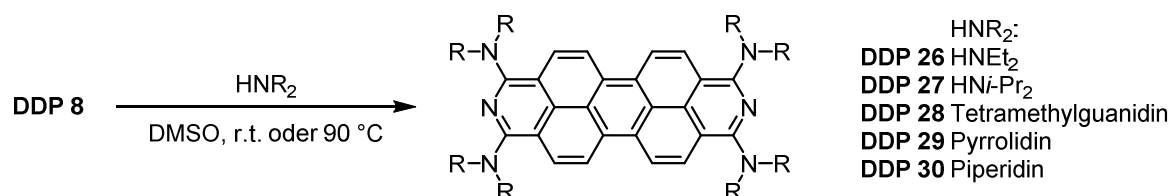
5.5.1 Synthese von Tetraamino-2,9-diazadibenzoperylenen

Erste Versuche zur Aminierung von **DDP 1** in Gegenwart von LEWIS-Säuren führten nicht zur Bildung von Amino-DDPs. Die Reaktion von **DDP 1** mit Dihexylamin in Gegenwart von *para*-Toluolsulfonsäure-Hydrat und mit *tert*-Butylamin in Gegenwart von SnCl_4 führte zu keinem Produkt, da eine direkte Zersetzung von **DDP 1** stattfand. Ohne den Zusatz einer Säure fand keine Umsetzung statt, wie bei der Umsetzung von **DDP 1** mit Natriumphenylamid beobachtet wurde.

Weitere Versuche zur Aminierung wurden in Pd- und Cu-katalysierten Reaktionen durchgeführt. Bei einer geplanten Umsetzung von **DDP 8** in einer SONOGASHIRA-Reaktion in DMF in Gegenwart von Kupfer(I)iodid wurde Pyrrolidin als Base verwendet. Dabei fand bereits vor der Zugabe des Alkins ein Farbwechsel der braunen Suspension zu einer violetten Reaktionslösung statt. Zwar konnte kein Tetrapyrrolidin-DDP nachgewiesen werden, jedoch spricht die Farbe der Reaktionslösung für die Bildung eines elektronenreichen Amino-DDPs. Ausgehend von **DDP 8** wurde eine HARTWIG-BUCHWALD-Aminierung mit Anilin, $\text{Pd}(\text{dba})_2$ und NaOtBu untersucht. Hierbei fand eine Zersetzung des Edukts statt, wie sie bereits in Gegenwart von NaOtBu bei den SUZUKI-MIYAUURA-Reaktionen beobachtet wurde. Weitere Pd-katalysierte Reaktionen wurden nicht durchgeführt, da ein erfolgreicher Zugang zu Amino-DDPs durch die direkte Substitution erreicht wurde.

Eine weitere erwähnenswerte Reaktion ist die Umsetzung von chlorierten DDPs und Hexylamin. Dabei findet in DMF bei 90 °C eine Farbänderung der Reaktionslösung von braun zu einem intensiven Rotviolett statt. Zwar konnte kein Amino-DDP nachgewiesen werden, jedoch ist die Farbänderung als vielversprechender Hinweis für die weiterführende Funktionalisierung von chlorierten DDPs zu verstehen.

Ein erfolgreicher Zugang zu elektronenreichen Amino-DDPs wird durch direkte Umsetzung von **DDP 8** mit Aminen in polaren Lösungsmitteln erreicht.^[240, 293] Eine Reihe sekundärer Amine und ein Imin wurde in DMSO mit **DDP 8** zu den entsprechenden Amino-DDPs umgesetzt. Schema 74 fasst die eingesetzten Amine und Reaktionsbedingungen zusammen.



Schema 74: Umsetzungen von **DDP 8** mit sekundären Aminen und Tetramethylguanidin.

Die wesentliche Reaktionsbeobachtung im Reaktionsverlauf war die Farbänderung der braunen Suspension zu einer violetten Reaktionslösung bei Zugabe des Amins. Je nach Amin unterschied sich die Geschwindigkeit des Farbumschlages, der als Indikator der Produktbildung gewertet wird. **DDP 27**

und **DDP 28** konnten nicht nachgewiesen werden und **DDP 26** und **DDP 29** konnten nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden. **DDP 30** wurde vollständig charakterisiert.

Bei der Umsetzung mit Diethylamin bei Raumtemperatur konnte nach vier Tagen die vollständige Umsetzung von **DDP 8** beobachtet werden. Neben **DDP 26** wurden massenspektrometrisch (HR-APCI) auch dreifach substituiertes Amino-DDP $\text{DDP}(\text{NEt}_2)_3\text{OH}$ und zweifach substituiertes DDP $(\text{NEt}_2)_2(\text{OH})_2$ nachgewiesen. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass eine teilweise Hydrolyse des Triflats stattfindet. Die Umsetzung mit Di-*iso*-propylamin zeigt bei Zugabe des Amins keine Farbänderung. Nach 18 Stunden bei 90 °C wurde eine braunviolette Suspension erhalten und über Kieselgel filtriert. Aus der erhaltenen braunen Lösung konnte kein Amino-DDP nachgewiesen werden. Der höhere sterische Anspruch des Amins im Vergleich zu den übrigen untersuchten Aminen scheint eine mögliche Ursache zu sein, so dass die nukleophile Substitution des Triflats unter den gewählten Reaktionsbedingungen durch dieses Amin nicht stattfindet.

Tetrakis(tetramethylguanidin)-DDP ist auf Grund seiner potentiell hohen Basizität und Koordinationsfähigkeit eine vielversprechende Verbindung. Die Umsetzung mit Tetramethylguanidin führte innerhalb weniger Sekunden zur Blaufärbung und anschließend zur Violettfärbung der Reaktionslösung bei Zugabe des Imins. Zwar wurden im ^1H -NMR-Spektrum Signale eines neuen Amino-DDPs beobachtet,^a jedoch konnte **DDP 28** nicht mittels Massenspektrometrie (FD) nachgewiesen werden.

Die Umsetzung mit Pyrrolidin wurde sowohl in DMSO als auch in Diethylether durchgeführt, um den Einfluss des Lösungsmittels zu untersuchen und gegebenenfalls DMSO ersetzen zu können. Bei einer Reaktionsführung in Diethylether wird bei Zugabe des Amins nur eine langsame Rotfärbung der Reaktionslösung beobachtet. Dennoch ist **DDP 8** nach 24 Stunden bei Raumtemperatur vollständig umgesetzt.

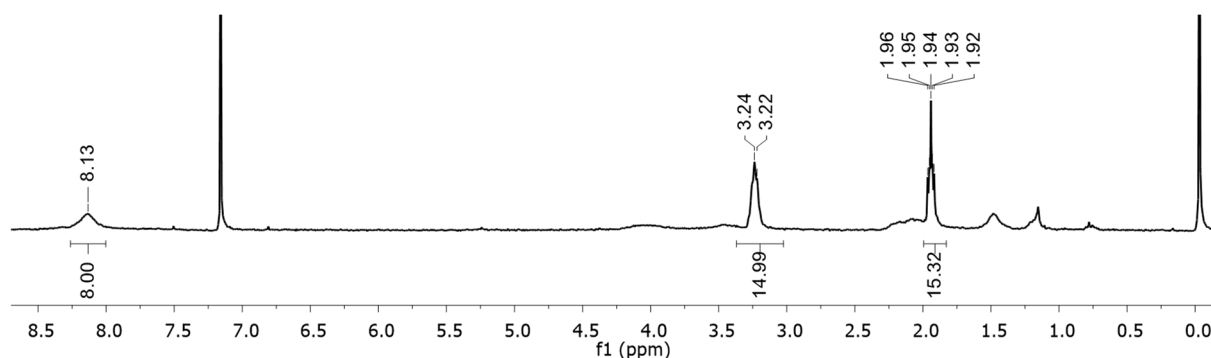


Abbildung 92: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) des Reaktionsprodukts der Umsetzung von **DDP 8** mit Pyrrolidin in Diethylether.

^a ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 300 MHz, 300K): δ = 8.0 ppm und 8.8 - 8.9 ppm.

Nach Extraktion des Produkts mit DCM fiel beim Abkühlen aus dem Filtrat Pyrrolidiniumtriflat kristallin aus, so dass durch Ausfällen eine Abtrennung des organischen Salzes möglich ist.

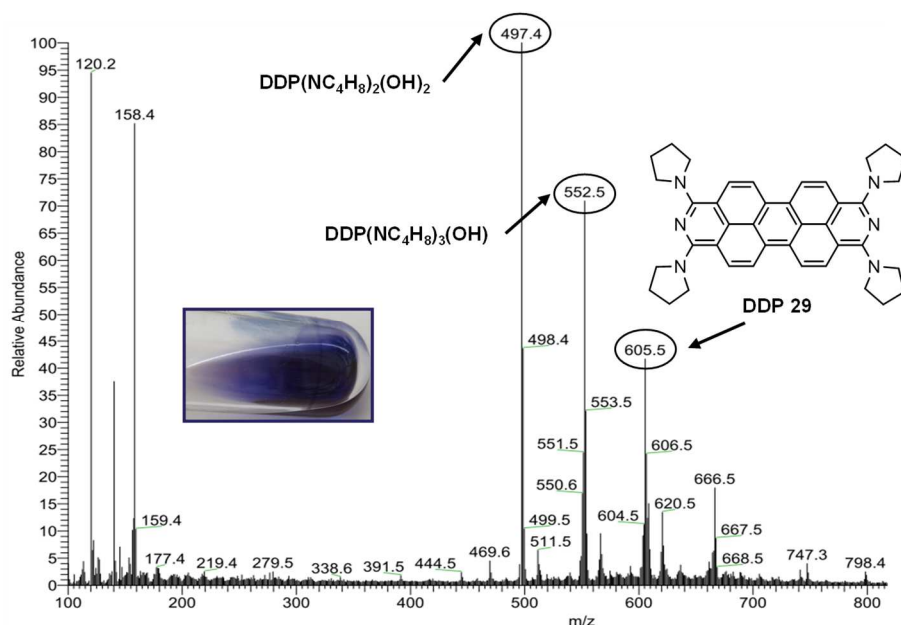


Abbildung 93: APCI(+)-MS-Spektrum von **DDP 29**. Die Hydroxyverbindungen liegen vermutlich als thermodynamisch stabile 2-Pyridone vor.

Die bisher vorgestellten Umsetzungen von **DDP 8** mit Aminen zeigen einen potentiellen Weg zu elektronenreichen DDPs. Jedoch konnten die Eigenschaften der Produkte nicht im Detail beschreiben werden. Die Aufarbeitung der Amino-DDPs ist aufwendig und gestaltet sich schwierig. Herausfordernd bei der Synthese ist einerseits das Arbeiten mit absolut wasserfreiem Amin, da sonst kinetisch bevorzugt durch Angriffe von Hydroxiden an Triflatsubstituenten entsprechende Pyridone als Nebenprodukte gebildet werden. Herausfordernd ist aber auch die Oxidationsempfindlichkeit des Produkts, die eine säulenchromatographische Aufreinigung unter Inertgas in der Endreinigung verlangt.

Reinigung hat sich die Oxidationsempfindlichkeit der Amino-DDPs herausgestellt. Nur durch Filtration über getrocknetes Kieselgel unter Ausschluss von Sauerstoff kann eine säulenchromatographische Aufreinigung erfolgen, ohne dass die Amino-DDPs sofort zersetzt werden.

Um die Nutzbarkeit dieser Synthesemethode für die Herstellung von Amino-DDPs zu untermauern, wurde **DDP 30** synthetisiert und vollständig charakterisiert. **DDP 30** wurde durch Umsetzung von **DDP 8** mit einem Überschuss Piperidin unter Stickstoffatmosphäre innerhalb einer Stunde bei 90 °C und anschließendem Waschen der Reaktionslösung mit entgastem Wasser sauber erhalten. Das violette Produkt bleibt bei einer solchen wässrigen Aufarbeitung intakt. Abbildung 94 zeigt das APCI-Massenspektrum von **DDP 30**.

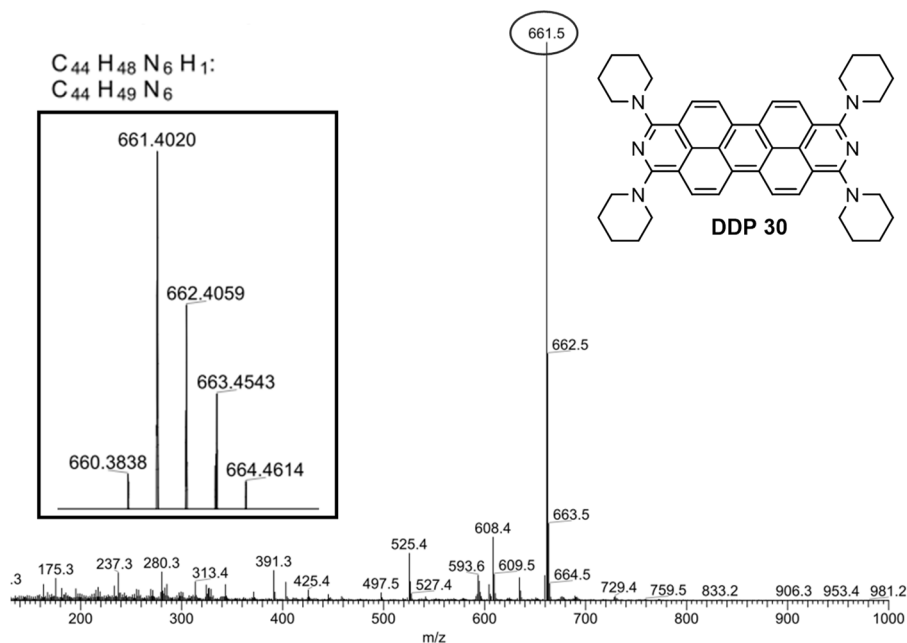


Abbildung 94: HR-APCI(+) und Übersichts-APCI(+)-Massenspektrum von **DDP 30**.

Um dies zu bestätigen, wurde das Reaktionsgemisch mehrmals mit entgastem Wasser gewaschen und das Produkt durch Zentrifugation abgetrennt. Abbildung 95 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **DDP 30** nach einer wasserfreien Aufarbeitung durch Waschen mit Diethylether unter Schutzatmosphäre (oben) und nach einer wässrigen Aufarbeitung mit entgastem Wasser (unten). In beiden Lösungen wurde **DDP 30** massenspektrometrisch nachgewiesen.

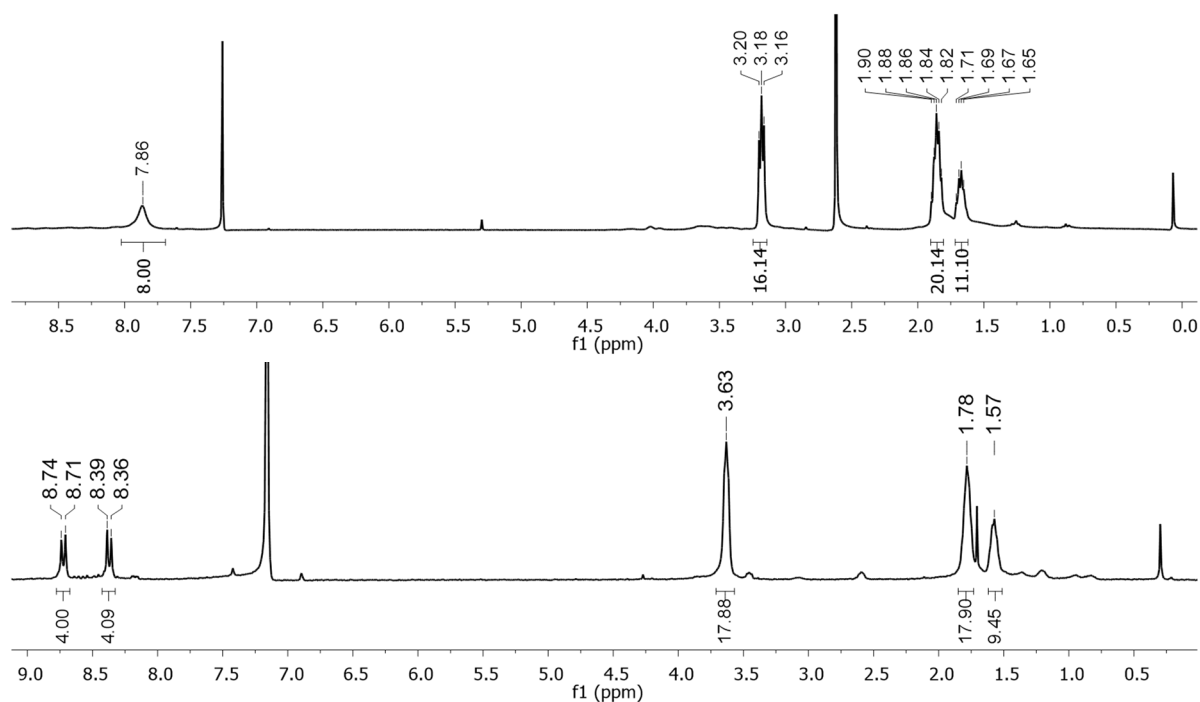


Abbildung 95: ^1H -NMR-Spektren von **DDP 30**. Oben (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) nach Filtration und Waschen mit Pentan, unten (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K) nach wässriger Aufarbeitung.

Der wesentliche Unterschied liegt bei dieser Aufarbeitung darin, dass salzartige Nebenprodukte, DMSO und Piperidin abgetrennt werden können und eine mögliche Protonierung von **DDP 30** ausgeschlossen wird. Die chemische Verschiebung und die Integrale der Signale im oberen Spektrum lässt vermuten, dass möglicherweise das Nebenprodukt Piperidiniumtriflat beobachtet wird. Bei einer wasserfreien Aufarbeitung kann nicht ausgeschlossen werden, dass lösliche organische Salze wie Piperidiniumtriflat als Nebenprodukt enthalten sind.

5.5.2 Optische Eigenschaften von Tetraamino-2,9-diazadibenzoperylenen

Amino-DDPs stechen auf Grund ihrer optischen Eigenschaften innerhalb der Reihe der gelben und orange-farbenen DDPs hervor. Ihre intensive violette Farbe in Lösung und als Feststoff machen sie zu optisch interessanten Farbstoffen. Das Absorptionsmaximum von **DDP 30** liegt in DCM bei 550 nm und ist um 100 nm energieärmer im Vergleich zum Tetratriflat-**DDP 8**, 60 nm energieärmer als bei Tetraphenyl-**DDP 12** und etwa 30 nm energieärmer als bei Tetraalkinyl-**DDP 24**. Damit bilden die Amino-DDPs die Gruppe mit den energieärmsten Absorptionsmaxima. Abbildung 96 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von **DDP 30** in DCM.

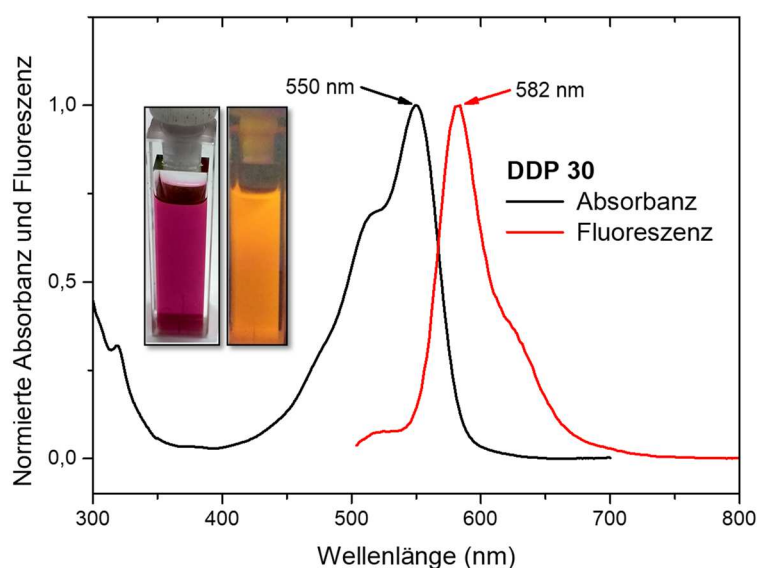


Abbildung 96: Absorptions- und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) von **DDP 30** in DCM. Eingefügt ist die Dichlormethanolösung von **DDP 30** unter Umgebungslicht (links) und unter UV-Licht (366 nm, rechts).

Die mittels DFT berechneten Grenzorbitale und ihre Energien sind in Abbildung 97 dargestellt. Diese liegen mit $E_{\text{HOMO}} = -4.20 \text{ eV}$ und $E_{\text{LUMO}} = -1.70 \text{ eV}$ etwa 0.9 eV über denen von **DDP 12** und damit um etwa 1.8 eV (HOMO) bzw. 2.1 eV (LUMO) über denen von unsubstituierten PDIs.^[281] Bemerkenswert ist das besonders hoch liegende LUMO, was **DDP 30** und weitere Amino-DDPs zu potentialen Kandidaten für p-Halbleitermaterialien macht. **DDP 30** besitzt wie die elektronenreichen **DDP 20** und **DDP 24** eine räumliche Lokalisierung des HOMO-2 auf den *alpha*-Substituenten. Wenn durch geeignete elektronenreiche Substituenten eine räumliche Trennung von HOMO und LUMO erreicht

werden kann, führt eine solche Lokalisierung zu einem intramolekularen *Charge Transfer*, wie er für aminosubstituierte PDIs beobachtet werden kann.^[5]

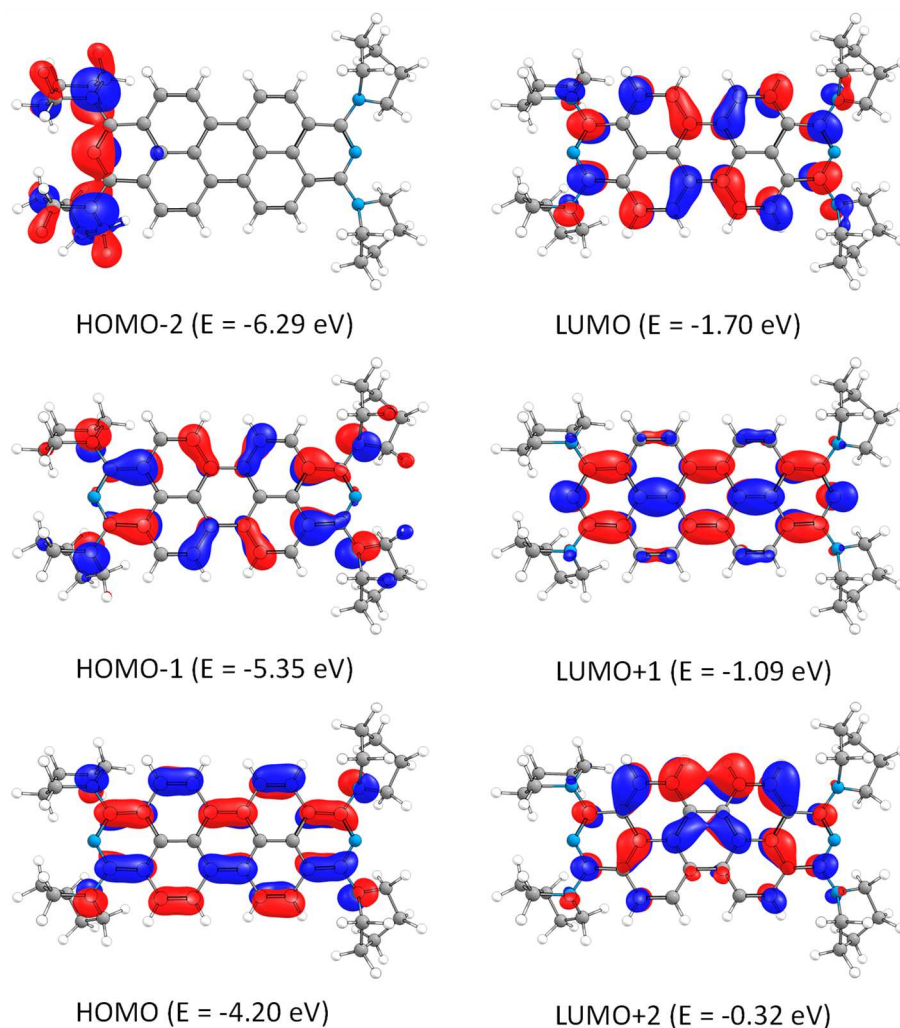


Abbildung 97: Mittels DFT-Rechnungen (def2-TZVPP/PBE0) berechnete Grenzorbitale von **DDP 30** und ihre berechneten Energien.

Mithilfe von DFT-Rechnungen (M. KLEIN) wurden zusätzlich die Grenzorbitale eines bisher nicht hergestellten 1-Tetrapyrroyl-DDPs berechnet. Die Energien der Grenzorbitale sind im Vergleich zu **DDP 30** niedriger und eine stärkere Lokalisierung der MOs zeichnet sich ab: die entarteten HOMO-1 sind vollständig auf den Pyrrol-Substituenten lokalisiert, während LUMO und LUMO+1 fast vollständig auf dem aromatischen DDP-Gerüst lokalisiert sind. Diese räumliche Anordnung sollte zu *Charge Transfer*-Prozessen bei Anregungen aus dem HOMO-1 in das LUMO bzw. LUMO+1 führen. Für die DDPs ist der Anteil dieser Übergänge gemäß TDDFT-Rechnungen jedoch gering im Vergleich zu einem HOMO-LUMO-Übergang. Deshalb sollten weiterführende Arbeiten durch Variation von relativ elektronenreichen Substituenten auch auf eine räumliche Trennung von HOMO und LUMO abzielen.

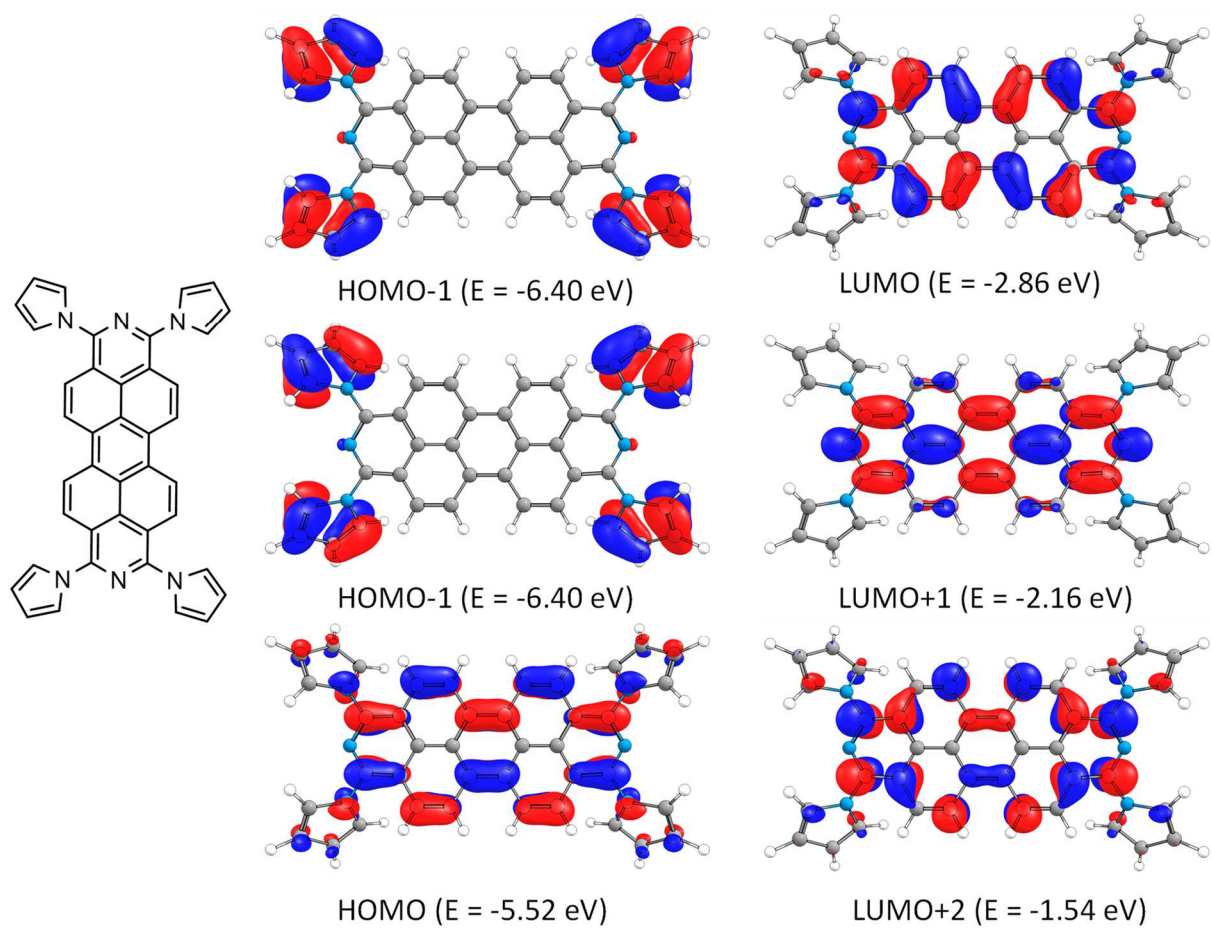
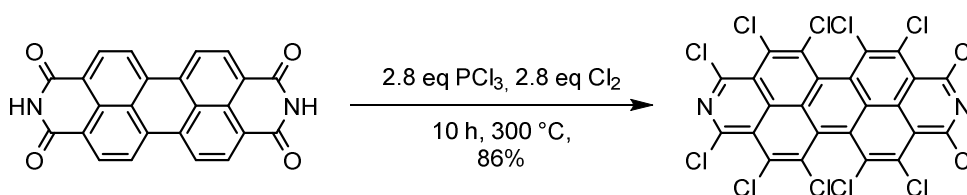


Abbildung 98: Mittels DFT-Rechnungen (def2-TZVPP/PBE0) berechnete Grenzorbitale von Tetrapyrrolyl-DDP und ihre berechneten Energien.

5.6 Halogenierte und phosphorylierte 2,9-Diazadibenzoperylene

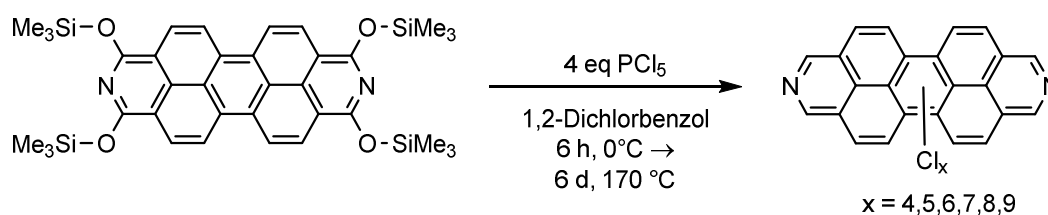
5.6.1 Chlorierungen von 2,9-Diazadibenzoperylen

Chlorierte DDPs sind seit 1973 bekannt und wurden erstmals in einem Patent der FARBENFABRIK BAYER AG beschrieben.^[125] In der darin vorgestellten Methode werden sowohl NDI als auch PDI mit einem bis zu dreifachen Überschuss an Chlorierungsmittel in einem Nickel-Autoklaven bei 300 °C perchloriert. Als Chlorierungsmittel werden die Chloride des Phosphors, des Antimons und elementares Chlor beansprucht. Schema 75 zeigt die beschriebene Synthesevorschrift. Die Eigenschaften von DDPCl₁₂ werden mit Ausnahme der IR-Spektren nicht weiter beschrieben.



Schema 75: Synthese von DDPCl₁₂ aus PTCDI.^[125]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die gezielte Chlorierung in *alpha*-Position ausgehend von **DDP 1**, **DDP 6** und DDP(OPOCl₂)₄ (**DDP 35**) als Ausgangsverbindung untersucht. Zusätzlich wurde die Synthese von DDPCl₁₂ ohne den Einsatz von Chlorgas durchgeführt. Erste Versuche zur Chlorierung von **DDP 1** erfolgten zunächst mit Phosphorpentachlorid (PCl₅). Mit vier Äquivalenten PCl₅ bei 0 °C in Toluol bildete sich schlagartig ein rotbrauner Niederschlag, der nach 20 Minuten zu einer violetten Lösung mit rotem Niederschlag führte. Nach zwei Tagen bei 80 °C wurde ein braunes Produktgemisch erhalten, aus dem mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie kein chloriertes DDP nachgewiesen werden konnte. Da die Löslichkeit von PCl₅ in Toluol beschränkt ist, wurde die Umsetzung erneut in 1,2-Dichlorbenzol bei höheren Temperaturen durchgeführt (Schema 76).



Schema 76: Chlorierung von **DDP 1** mit PCl₅.

Dazu wurde das Reaktionsgemisch sechs Stunden bei 0 °C und sechs Tage bei 170 °C gerührt und der erhaltene braune Feststoff wurde mit Ethanol, DCM und anschließend mit 1,2-Dichlorbenzol gewaschen und die jeweiligen Filtrate separat massenspektrometrisch untersucht. Nach 18 Stunden bei 170 °C enthielten die drei Filtrate jeweils unterschiedliche chlorierte DDPs. Das Ethanol-Filtrat enthält laut HR-APCI(+)-MS siebenfach bis neunfach chloriertes DDP (Abbildung 99). Daneben werden

Verbindungen mit der Summenformel der Monophosphorsäureester-DDPs beobachtet, die bei der Aufarbeitung von DDP-Phosphorsäurechloriden mit Ethanol entstehen. Somit findet unter den gewählten Reaktionsbedingungen die Chlorierung des aromatischen Gerüsts statt, bevor die Chlorierung in *alpha*-Position abgeschlossen ist. Die Bildung von DDP-Dichlorphosphaten als Zwischenstufen wird ebenfalls bestätigt (Abbildung 100).

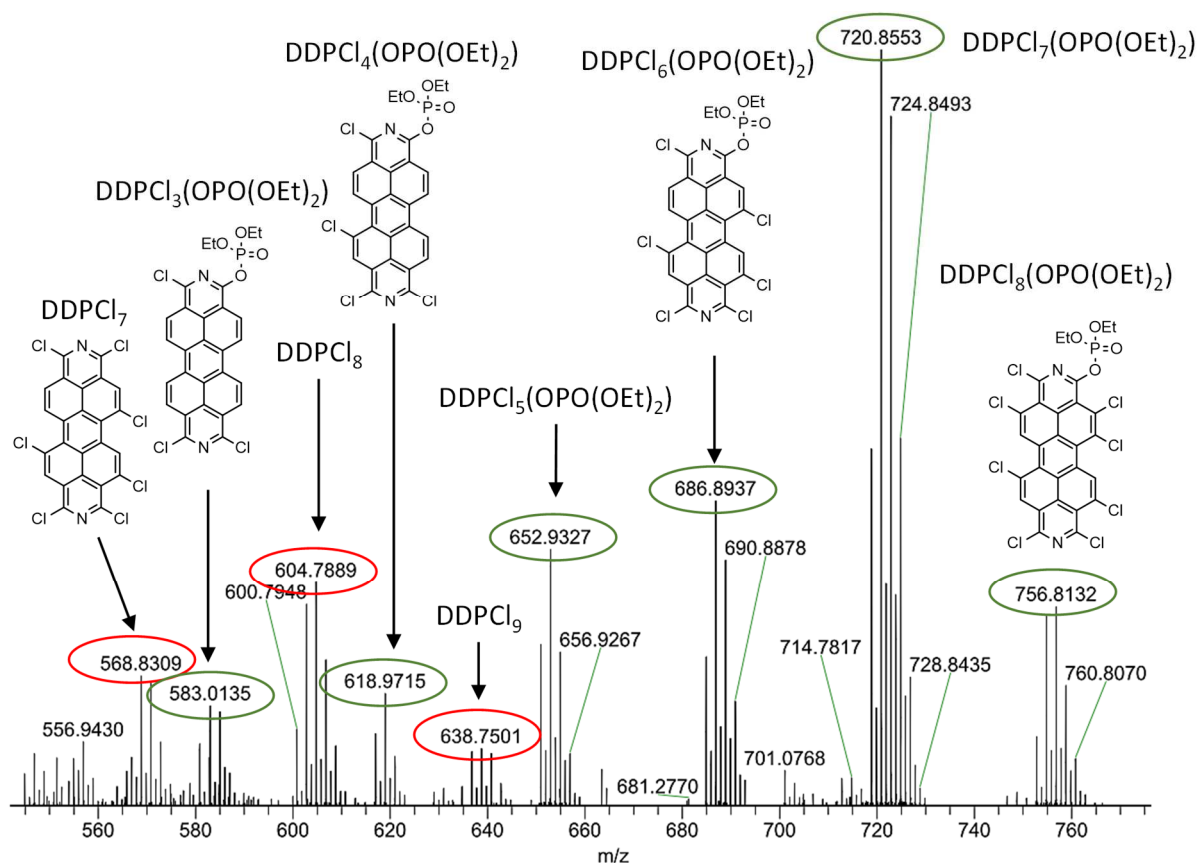


Abbildung 99: APCI(+)-HRMS-Spektrum des in Ethanol gelösten Reaktionsprodukts der Umsetzung von **DDP 1** mit PCl₅ nach 18 Stunden bei 170 °C. Eingefügt sind mögliche Strukturformeln der erhaltenen Produkte.

Nach Waschen des Reaktionsprodukts mit Ethanol und DCM wird mit heißem 1,2-Dichlorbenzol neben DDPCl₅ und DDPCl₆ vorwiegend DDPCl₄ als Hauptprodukt extrahiert. Nach sechs Tagen bei 170 °C ändert sich die Zusammensetzung des Produktgemisches dahingehend, dass keine Phosphorsäurechloride mehr beobachtet werden. Nach Waschen mit Ethanol und Entfernen der darin löslichen DDPs werden mit DCM vor allem DDPCl₆, DDPCl₇ und DDPCl₈ extrahiert. Die Umsetzung mit 4 Äquivalenten PCl₅ bei 170 °C führt somit in der Summe zur einer Überchlorierung. Die *alpha*-Chlorierung sollte deshalb mit geringeren Mengen an Chlorierungsmittel oder niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden.

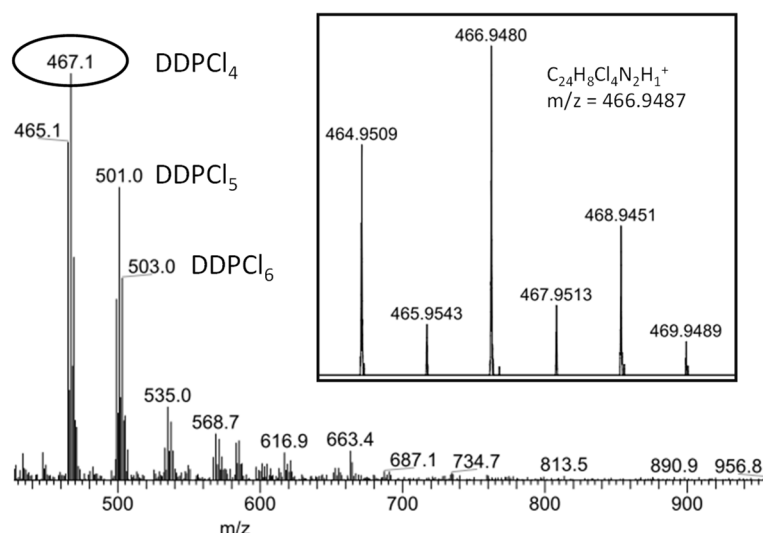


Abbildung 100: APCI(+)-HRMS-Spektrum des 1,2-Dichlorbenzol-Filtrats nach 18 Stunden bei 170 °C.

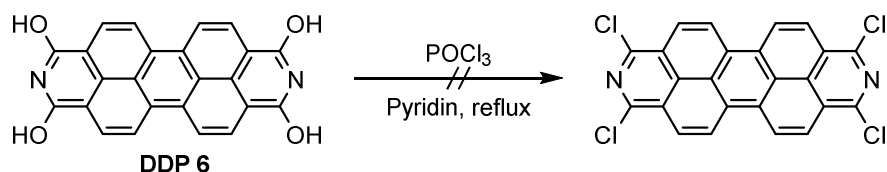
Die Charakterisierung der Reaktionsprodukte erfolgt in der Regel mittels APCI-HRMS, die die Zusammensetzung der chlorierten Produktgemische offenbart. Ein genauer Rückschluss auf das tatsächliche Verhältnis der Produkte ist ohne Kalibration auf Grund der unterschiedlichen Ionisierbarkeiten der Moleküle nicht möglich. Jedoch kann durch die Änderung der relativen Intensitäten der Produktsignale bei unterschiedlichen Umsetzungen ein Rückschluss auf den Einfluss der Reaktionsbedingungen erfolgen.

5.6.1.1 Chlorierung von Tetrahydroxy-2,9-Dibenzoperylen

Um eine höhere Selektivität der *alpha*-Chlorierung zu erreichen, wurde **DDP 6** als Edukt untersucht. Die Bildung von HCl als Eliminierungsprodukt sollte verglichen zur Me₃SiCl-Eliminierung schneller erfolgen, so dass die Bildung von stabilem 1,3,8,10-Tetrakis(dichlorphosphat)-2,9-diazadibenzoperylen (**DDP 35**) als möglicher limitierender Schritt ausgeschlossen werden kann. Zusätzlich führt HCl durch Protonierung des Pyridin-Stickstoffatoms zu einer Aktivierung der *alpha*-Position und zur Bildung von nukleophilen Chloridanionen. Zusätzlich wurden POCl₃ und PCl₃ als mildere Chlorierungsmittel untersucht, um eine Überchlorierung zu reduzieren.

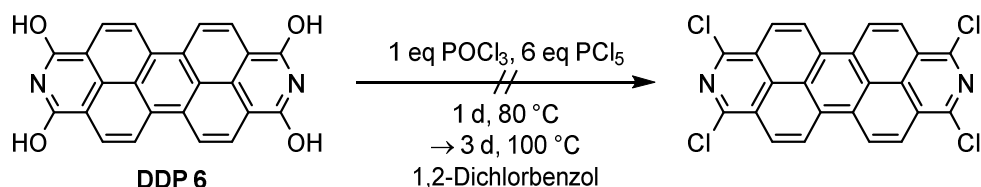
Zunächst wurde 1,3,8,10-Tetrahydroxy-2,9-Dibenzoperylen **DDP 6** *in situ* durch Umsetzung von **DDP 1** mit Methanol erhalten und mit einem Überschuss POCl₃ (30 Äquivalente) in Gegenwart von Pyridin (40 Äquivalente) vier Tage bei 100 °C gerührt.^[294-295] Das Produkt zeigt nach einer wässrigen Aufarbeitung im ³¹P-NMR-Spektrum nur ein Singulett bei 0.6 ppm, während im APCI-MS-Spektrum keine chlorhaltigen Verbindungen nachgewiesen werden konnten. Diese Ergebnisse deuten auf die Bildung von relativ stabilen DDP-Phosphaten hin, so dass bei 100 °C keine Chlorierung in *alpha*-Position stattfindet. In einer analogen Umsetzung bei 180 °C im Glasautoklaven für drei Stunden ohne wässrige Aufarbeitung wurden keine Chlor-DDPs nachgewiesen. Eine Umsetzung ohne Pyridin führte ebenfalls zur Bildung von Phosphaten, ohne dass chlorierte DDPs beobachtet werden konnten. Damit wird

deutlich, dass die Synthesevorschriften für 2-Chlorpyridin und -quinolin aus den Hydroxy- bzw. Pyridonderivaten nicht direkt auf DDPs übertragbar sind und vor allem, dass POCl_3 als Chlorierungsmittel allein nicht ausreicht (Schema 77).



Schema 77: Versuchte Darstellung von DDP-Cl_4 aus **DDP 6**.

Um Überchlorierung zu vermeiden, wurde **DDP 6** bei milderen Bedingungen mit einem Äquivalent Phosphorylchlorid (POCl_3) und sechs Äquivalenten PCl_5 in 1,2-Dichlorbenzol umgesetzt (Schema 78). Während nach einem Tag bei 80 °C kein chloriertes DDP nachgewiesen werden konnte, wurde nach drei Tagen bei 100 °C ein Produktgemisch mit hohen Chlorierungsgraden beobachtet, das unter anderem $\text{DDP-Cl}_5(\text{OPO}(\text{OEt})_2)$ und DDP-Cl_9 enthält. Die Beobachtung überchlorierter DDPs bei einem Einsatz von sechs Äquivalenten PCl_5 ist überraschend und wird auf den Einsatz von 1,2-Dichlorbenzol zurückgeführt. Das Lösungsmittel führt dazu, dass bereits chlorierte DDPs löslicher und für weitere Chlorierungen zugänglicher werden.

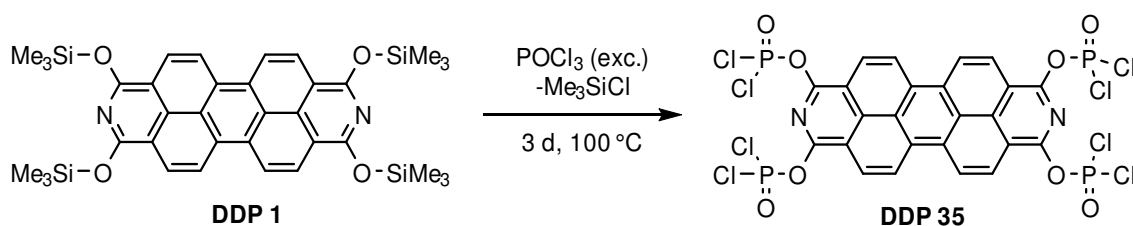


Schema 78: Umsetzung von **DDP 6** bzw. des tautomeren Pyridons mit POCl_3 und PCl_5 .

Da bei dieser Umsetzung nur ein Äquivalent POCl_3 eingesetzt wurde, wird angenommen, dass die Aktivierung der *alpha*-Positionen durch POCl_3 und die Bildung von Phosphorsäurederivaten entscheidend für eine *alpha*-Chlorierung sind. Der Einfluss von POCl_3 und die Bildung der entsprechenden DDP-Phosphorsäuredichloride wird im Folgenden genauer beschreiben.

5.6.1.2 Tetrakis(dichlorophosphat)-2,9-Diazadibenzoperylen und dessen Chlorierung

Auf Grund des entscheidenden Einflusses von POCl_3 für die *alpha*-Chlorierung wurde das Tetradichlorophosphat $\text{DDP}(\text{OPOCl}_2)_4$ **DDP 35** gezielt hergestellt und als Edukt für Chlorierungsversuche untersucht. Die Synthese von **DDP 35** gelang in 80% Ausbeute durch Umsetzung von **DDP 1** in POCl_3 , welches im Überschuss als Reagenz und Lösungsmittel verwendet wird (Schema 79).



Schema 79: Synthese von **DDP 35**.

Die gezeigte Reaktion verläuft bei Raumtemperatur nur langsam, so dass eine Reaktionstemperatur von mindestens 80 °C erforderlich ist, um die Me_3SiCl -Eliminierung^a herbeizuführen. Zu kurze Reaktionszeiten führen zu einem Produktgemisch, in dem DDP-Silylether-Dichlorophosphate $\text{DDP}(\text{OSiMe})_{4-x}(\text{OPOCl}_2)_x$ im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Eine Reaktionsführung in Toluol führt nach drei Tagen zu einer unvollständigen Umsetzung. Abbildung 101 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum und das APCI-Massenspektrum von **DDP 35**. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (nicht abgebildet) weist das Phosphoratom eine chemische Verschiebung von 1.0 ppm in POCl_3 und 0.7 ppm in CDCl_3 auf.

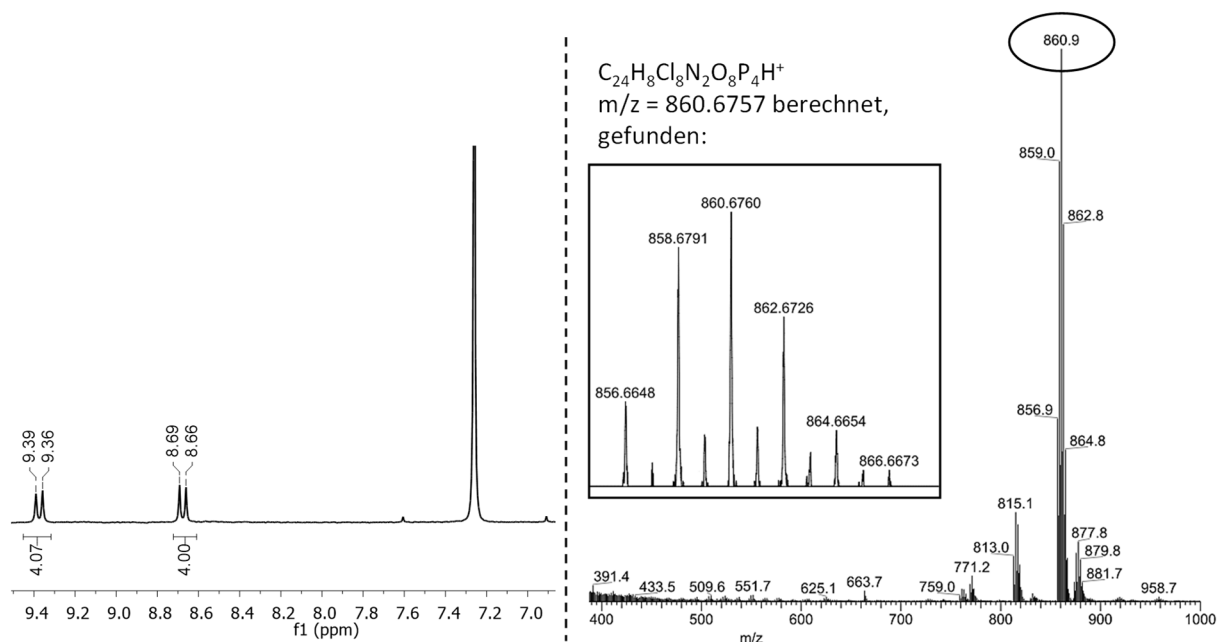


Abbildung 101: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, 300 K, CDCl_3) und APCI(+)-HRMS-Spektrum von **DDP 35**.

Die Signale der aromatischen Protonen sind im Vergleich zu **DDP 1** um etwa 0.7 ppm tieffeldverschoben. Der elektronenziehende Charakter der Phosphatsubstituenten beeinflusst auch die optischen Eigenschaften von **DDP 35**. Mit einem Absorptionsmaximum bei 474 nm ist die Absorption um 16 nm energieärmer als bei **DDP 1** (Abbildung 102). **DDP 35** wird als reaktive Zwischenstufe in der Chlorierung von **DDP 1** vermutet. Deshalb ist zu erwarten, dass es gegenüber Nukleophilen nicht stabil ist. In Wasser^b löst sich **DDP 35** zunächst. Nach etwa 20 Minuten fällt ein brauner Feststoff aus, der bei

^a Die Bildung von Me_3SiCl wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie beobachtet.

^b 50 mg **DDP 35** wurden in 2 mL entgastem D_2O gelöst.

Zugabe von Ameisensäure ungelöst bleibt und bei Zugabe von $i\text{Pr}_4\text{NOH}$ (20% in H_2O) eine rote Lösung bildet. Es wird in Wasser zunächst die Bildung des sauren Dihydrogenphosphats $\text{DDP}(\text{OPO}_3\text{H}_2)_4$ vermutet, das durch Deprotonierung in das $[\text{DDP}(\text{OPO}_3)_4]^{8-}$ -Anion überführt wird. Für eine selektive Umsetzung spricht ein einzelnes Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum mit einer für mono-Arylphosphate charakteristischen chemischen Verschiebung von 4.9 ppm.^[296]

Wird **DDP 35** direkt mit Tetraalkylammonium-Hydroxid umgesetzt, um gezielt die Chloridsubstituenten zu ersetzen, bildet sich in Wasser eine rotviolette Lösung. Abbildung 102 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum dieser wässrigen Lösung. Wird die wässrige Lösung mit DCM unterschichtet, so verbleibt der Farbstoff, vermutlich polyanionisches DDP-Phosphat, vollständig in der wässrigen Phase. Daraus ergibt sich eine Stabilität des **DDP 35** in einer schwach basischen, wässrigen Umgebung.

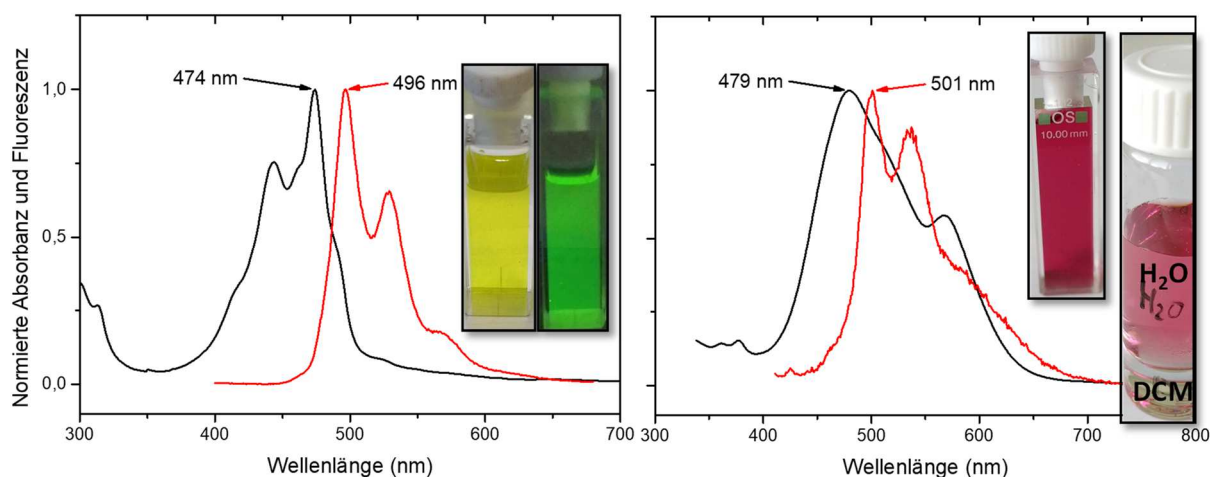


Abbildung 102: Links: Normiertes Absorptions- und Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) von **DDP 35** in DCM und die Lösung unter Umgebungslicht und UV-Licht (366 nm). Rechts: Normiertes Absorptions- und Fluoreszenzspektrum ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) von **DDP 35** mit Me_4NOH in Wasser und die Lösung unter Umgebungslicht und unterschichtet mit DCM.

Zweierlei Reaktivitätsmuster von **DDP 35**, zum einen die Substitution der Phosphorsubstituenten und zum anderen die Substitution der α -Phosphate, konnten anhand von APCI-Massenspektren beobachtet werden (Abbildung 103). Durch Verwendung von Methanol als Lösungsmittel in Gegenwart einer schwachen Säure (Ameisensäure) bildet sich ein DDP-Phosphorsäuredimethylester. Zusätzlich bildeten sich auch Monomethylether- und Dimethylether-DDP-Phosphorsäuredimethylester $\text{DDP}(\text{OMe})_x(\text{OPO}(\text{OMe}_2))_{4-x}$ ($x = 1, 2$) durch Substitution in α -Position.

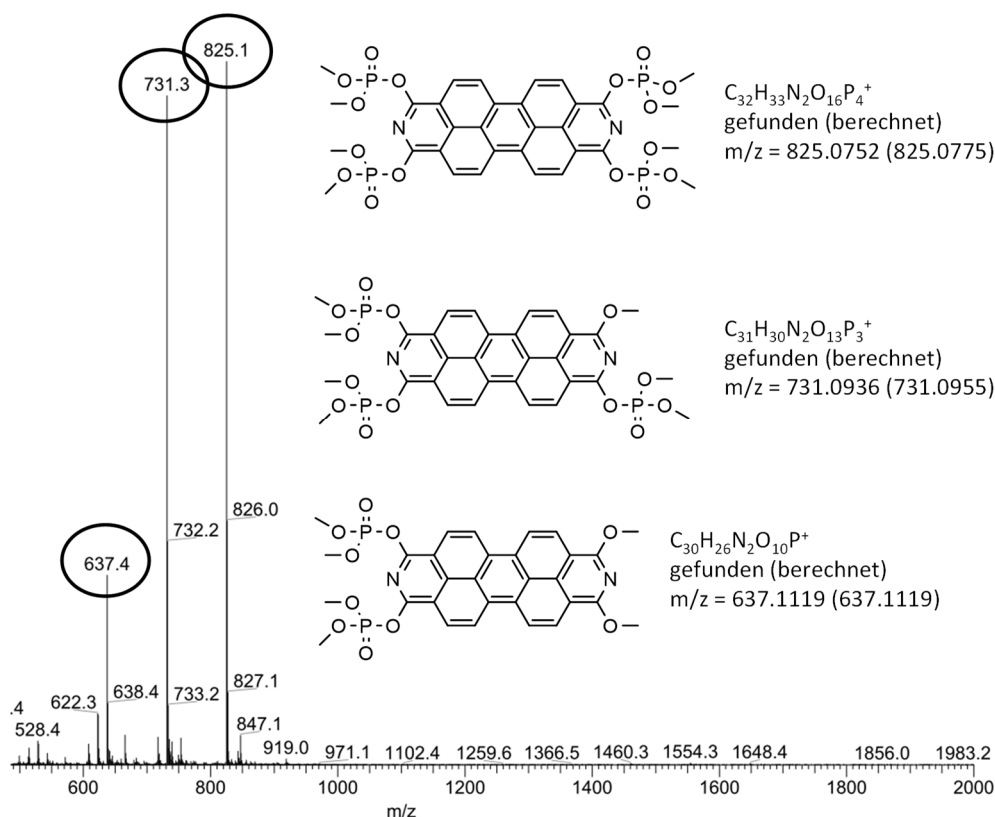
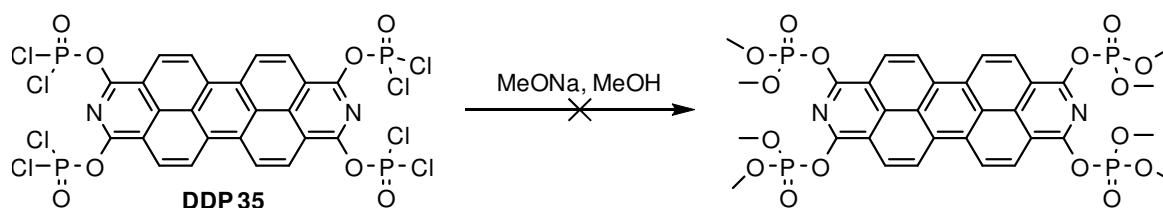


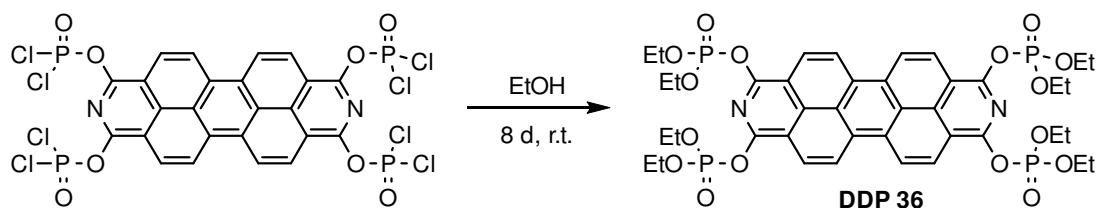
Abbildung 103: APCI(+)-MS-Spektrum der Zersetzungsprodukte von **DDP 35** in Methanol.

Auf dieser Beobachtung aufbauend wurden DDP-Phosphorsäureester im Labormaßstab gezielt synthetisiert. Eine Umsetzung von **DDP 35** mit Natriummethanolat (MeONa) in Methanol führt zunächst zur Bildung einer rotviolettten Lösung. Anschließend fällt jedoch ein unlöslicher violetter Feststoff aus. Natriummethanolat ist vermutlich zu reaktiv und führt zur Zersetzung.



Schema 80: Umsetzung von **DDP 35** mit MeONa in Methanol.

Um einen Angriff auf die *alpha*-Position zu vermeiden, wurde eine Umsetzung von **DDP 35** in Ethanol ohne den Zusatz einer Base bei Raumtemperatur durchgeführt. **DDP 36**, DDP(OPO(OEt)₂)₄, wurde nach acht Tagen erhalten (Schema 81).



Schema 81: Synthese von **DDP 36** durch Umsetzung von **DDP 35** in Ethanol.

Abbildung 104 zeigt das ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum von **DDP 36**. Im Vergleich zu **DDP 35** sind die Signale der aromatischen Protonen um 0.4 ppm und das Signal des Phosphoratoms um 9 ppm hochfeldverschoben und deuten den elektronenreicheren Charakter der DDP-Phosphorsäureester an. Das Produkt enthielt Spuren von Triethylphosphat, welches durch Filtration leicht entfernt werden kann. Da **DDP 36** für eine säulenchromatographische Aufreinigung ausreichend stabil ist, kann es auch dadurch leicht gereinigt werden. Der einfache synthetische Zugang zu DDP-Phosphorsäureester macht diese attraktiv für die Untersuchung als Edukt für Substitutionsreaktionen, die über eine Chlorierung hinausgehen.

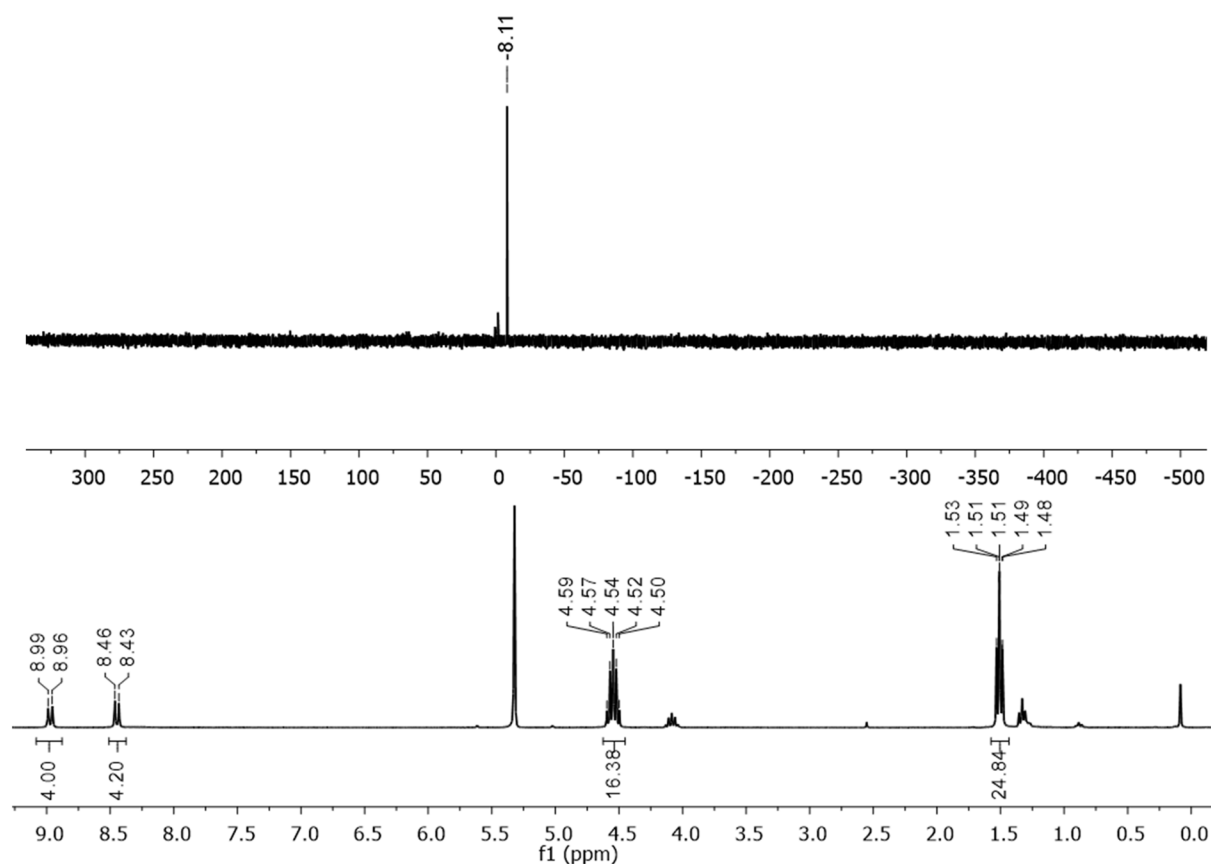
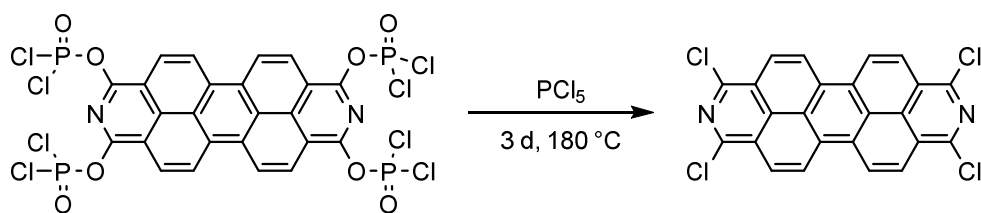


Abbildung 104: ^{31}P -NMR- (CD_2Cl_2 , 101 MHz, 300 K) und ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 300 K) von **DDP 36**.

Als Zwischenprodukt der *alpha*-Chlorierung wurde **DDP 35** systematisch mit PCl_5 umgesetzt. Dazu wurde **DDP 35** in einer Autoklaven-Reaktion in Toluol bei 180 °C mit unterschiedlichen Mengen PCl_5 zur Reaktion gebracht (Schema 82). Mit vier Äquivalenten PCl_5 wurde nach drei Tagen bei 180 °C und nach einer wässrigen Aufarbeitung ein brauner Feststoff erhalten und mit THF gewaschen.

Das THF-Filtrat enthielt laut APCI(+)-HRMS chlorierte Verbindungen der Zusammensetzung $\text{DDP}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$, $\text{DDP}(\text{OH})\text{Cl}_3$ und DDPCl_4 . Nicht beobachtet wurden hingegen DDPCl_5 oder höher chlorierte DDPs. Der verbleibende braune Feststoff kann nach Waschen mit THF in TFA gelöst werden. Mittels Elementaranalyse wurde ein Chlorgehalt von 11.3% bestimmt, der auf einen Chlorierungsgrad

von 1.35 Cl-Atomen pro DDP und damit die Bildung von $\text{DDP}(\text{OH})_3\text{Cl}$ hindeutet.^a Es können unter diesen Reaktionsbedingungen gezielt die *alpha*-Positionen chloriert werden, ohne das aromatische Gerüst des DDPs anzugreifen. Jedoch führen vier Äquivalente nur zu einer unvollständigen Chlorierung.



Schema 82: Chlorierung von **DDP 35** mit PCl_5 .

Umsetzungen von **DDP 35** mit mehr als vier Äquivalenten PCl_5 sollten gezielt zur Bildung von DDPCl_4 führen. Bei einem Einsatz von fünf Äquivalenten PCl_5 wird nach vier Tagen bei 180 °C und einer Aufarbeitung des Produkts in Ethanol im APCI-Spektrum $\text{DDP}(\text{OPO}(\text{Et})_2)_{4-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) beobachtet. DDPCl_4 wird hingegen nicht beobachtet, da möglicherweise die Löslichkeit relativ zu der von DDP-Phosphorsäureestern zu gering ist. Der Einsatz von sechs Äquivalenten PCl_5 führt bereits nach 24 Stunden zur Bildung von DDPCl_4 (HR-APCI). Nach einer Aufarbeitung mit wässriger NaHCO_3 -Lösung nach sieben Tagen bei 180 °C löst sich der braune Feststoff zunächst, fällt aber anschließend als violetter Feststoff aus. Diese Beobachtung wurde bereits für **DDP 35** in Wasser gemacht und deutet auf eine Phosphatbildung und nicht vollständige Chlorierung hin, da aus der wässrigen Phase mit organischen Lösungsmitteln (DCM, EtOAc) nur wenig Produkt extrahiert werden konnte. Die Löslichkeit des Produkts in Wasser kann somit als Hinweis auf die Vollständigkeit der Chlorierung gedeutet werden.

Der Einsatz von vier Äquivalenten PCl_5 ist ausreichend, um DDPCl_4 ausgehend vom löslichen **DDP 1** zu synthetisieren. Die Löslichkeit der Edukte (**DDP 1**, **DDP 6** und **DDP 35**) scheint deshalb eine vollständige Chlorierung einzuschränken. Deshalb wurde in besser lösendem 1,2-Dichlorbenzol **DDP 35** systematisch mit zwei, drei, vier und fünf Äquivalenten PCl_5 bei 180 °C umgesetzt, um die Löslichkeit des Edukts als limitierenden Faktor auszuschließen. Das Rohprodukt wurde jeweils in Ethanol aufgearbeitet, um über die Bildung von löslichen DDP-Phosphorsäureestern den Chlorierungsgrad zu bestimmen. Mit zwei Äquivalenten PCl_5 wird nur die Bildung von einer geringen Menge zweifach und dreifach chlorierter DDPs anhand der Bildung von $\text{DDP}(\text{OPO}(\text{OEt})_2)_{4-x}\text{Cl}_x$ ($x = 2, 3$) beobachtet. Mit drei Äquivalenten PCl_5 wird dreifach chloriertes DDP in der Form und $\text{DDP}\text{Cl}_3\text{OH}$ und $\text{DDP}(\text{OPO}(\text{OEt})_2)_{4-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) beobachtet. Mit vier Äquivalenten PCl_5 wird im Gegensatz zur Umsetzung in Toluol bereits die Bildung von Pentachlor-DDP beobachtet. Während das Ethanol-Filtrat vor allem $\text{DDP}(\text{OPO}(\text{OEt})_2)_4$ neben einfach bis dreifach chloriertem DDP-Phosphorsäureester enthält,

^a Der Chlorgehalt von 30.42% für DDPCl_4 wird hier als Referenzwert gesetzt.

besteht der in Ethanol unlösliche rote Feststoff aus DDPCl_4 , DDPCl_5 , $\text{DDPCl}_3(\text{OPO}(\text{OEt}_2))$ und $\text{DDPCl}_4(\text{OPO}(\text{OEt}_2))$. Durch Waschen mit heißem 1,2-Dichlorbenzol kann DDPCl_4 als Hauptprodukt isoliert werden (Abbildung 105).

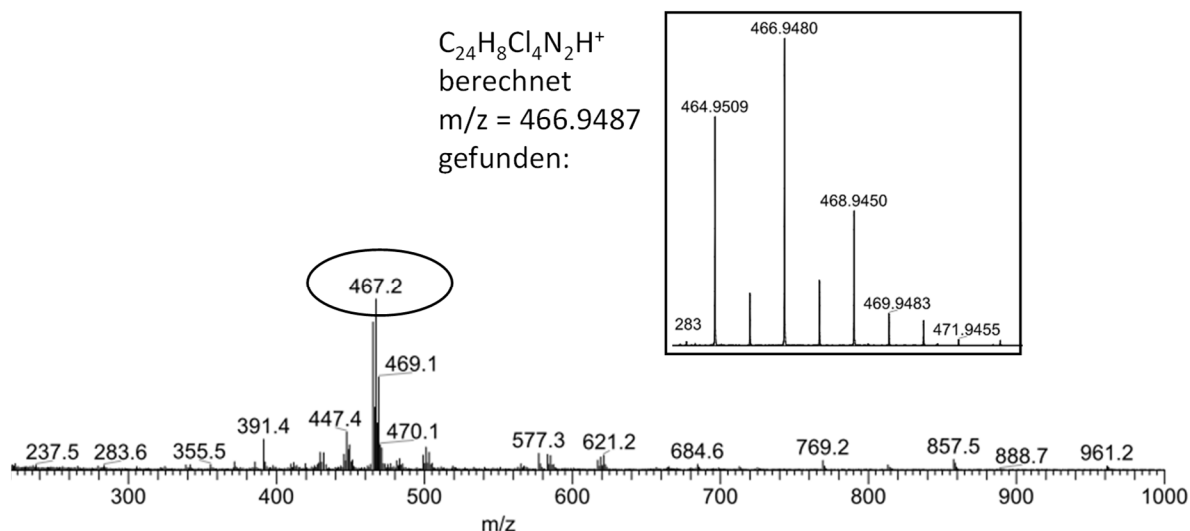
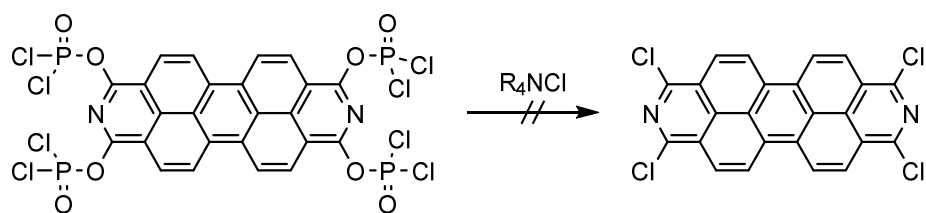


Abbildung 105: APCI(+)-HRMS-Spektrum von DDPCl_4 .

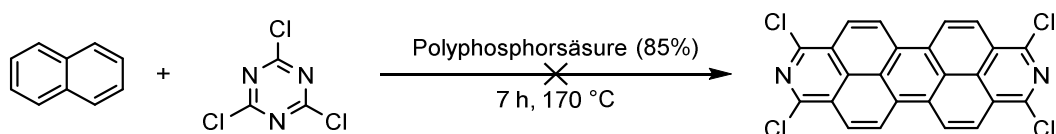
Mit sechs Äquivalenten PCl_5 bildete sich aus **DDP 35** nach zwei Tagen und 18 Stunden bei 180 °C ein roter Feststoff, der in DCM suspendiert und abfiltriert wurde. Während das DCM-Filtrat DDPCl_x ($x = 5-8$) und kein DDPCl_4 enthält, besteht der gewaschene Feststoff vor allem aus DDPCl_4 mit wenig DDPCl_5 als Verunreinigung (APCI-MS und FD-MS). Die genaue Einstellung des Chlorierungsmittels erscheint demnach als entscheidendes Kriterium, um DDPCl_4 als Hauptprodukt zu erhalten und gleichzeitig Überchlorierung zu verhindern. Überchlorierung ist einem zu geringem Chlorierungsgrad vorzuziehen, da DDPCl_x ($x > 4$) durch ihre Löslichkeit einfach abzutrennen sind. Für eine selektive Tetrachlorierung erscheinen drei bis vier Äquivalente PCl_5 ideal. Damit ist ein Syntheseweg zu DDPCl_4 eröffnet, bei dem einfach bis dreifach chlorierte DDPs als DDP-Phosphorsäureester und chlorierte Nebenprodukte auf Grund ihrer höheren Löslichkeit von DDPCl_4 abgetrennt werden können.

Erste Versuche zur gezielten Einführung von Chloriden aus Ammoniumchloriden wurden durchgeführt und führten bisher zu keiner nachweisbaren Bildung von DDPCl_4 (Schema 83). Die Umsetzung von **DDP 35** mit BnEt_3NCl führte in MeCN bei 80 °C zur Bildung eines braunen, schlecht löslichen Feststoffs. Eine Umsetzung von **DDP 35** mit Me_4NCl führte in Toluol bei Raumtemperatur bis 70 °C zu keinem Umsatz.



Schema 83: Versuchte Substitution von **DDP 35** mit Ammoniumchloriden.

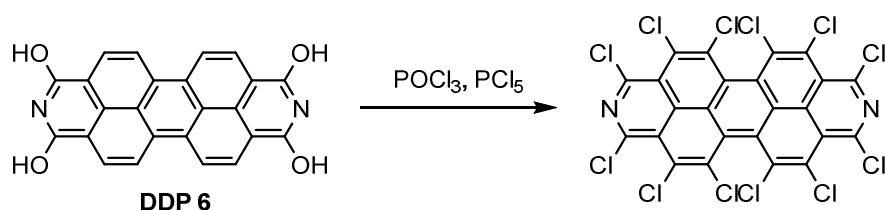
Eine Synthese analog zur literaturbekannten Synthese von DDP ausgehend von Naphthalin und Cyanurchlorid führte ebenfalls zu keiner Produktbildung (Schema 84).^[107]



Schema 84: Versuch der Darstellung von DDP_4 ausgehend von Naphthalin und Cyanurchlorid.

5.6.1.3 Darstellung von Dodecachlor-2,9-diazadibenzoperylen

Aufbauend auf den vorhergehenden Ergebnissen wurde ein Chlorierungsgemisch aus PCl_5 und POCl_3 eingesetzt, um eine chlogasfreie Synthese von DDP_{12} zu erreichen. Angelehnt an Literaturvorschriften dient POCl_3 zur Aktivierung der *alpha*-Positionen und PCl_5 fungiert als Chlorid-Reservoir.^[297-298] **DDP 6** wurde mit einem deutlichen Überschuss an PCl_5 (je 10, 15 oder 20 Äquivalente) umgesetzt, um eine vollständige Chlorierung zu erreichen (Schema 85). Mit zehn Äquivalenten PCl_5 wurde **DDP 6** 18 Stunden bei Raumtemperatur, sechs Stunden bei 85 °C und 17 Stunden bei 180 °C umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde der rote Feststoff mit DCM extrahiert. Das DCM-Filtrat enthielt laut HR-APCI-MS DDP_x ($x = 6, 7, 8, 9, 10$) mit $x = 9, 10$ als Hauptprodukt. Mittels FD(+)-MS und APCI(+)-MS werden die chlorierten DDPs im gleichen Verhältnis detektiert, was auf eine ähnliche Ionisierbarkeit dieser Chlor-DDPs hindeutet.



Schema 85: Synthese von DDP_{12} aus **DDP 6**.

Der Reaktionsverlauf wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 106). Dabei wurde bereits bei Raumtemperatur eine Zersetzung von PCl_5 zu PCl_3 beobachtet, die nach weiteren sechs Stunden bei 85 °C zu 40% und nach weiteren 18 Stunden bei 180 °C vollständig abgeschlossen war. Das Verhältnis von POCl_3 zu $\text{PCl}_5/\text{PCl}_3$ entsprach stets dem der eingesetzten Stoffe. Da PCl_3 bei diesen Reaktionsbedingungen nicht chlorierend wirkt, wird theoretisch nur ein Äquivalent PCl_5 pro Chlorierung benötigt, wenn entstehendes HCl ebenfalls nicht chlorierend wirkt.

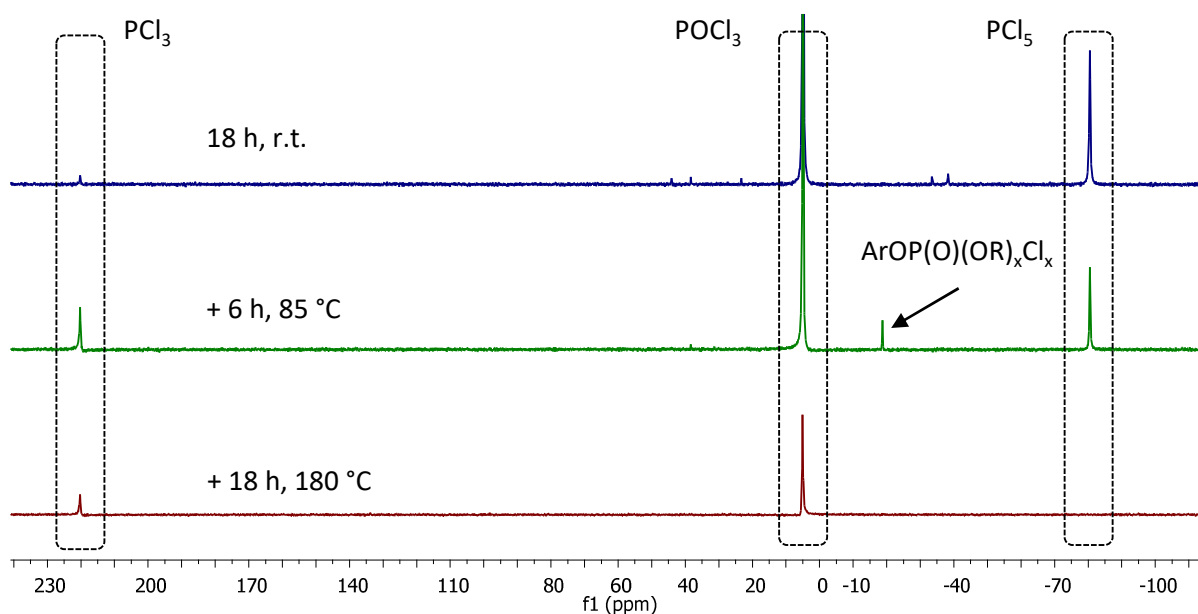


Abbildung 106: ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösung von **DDP 6** mit zehn Äquivalenten PCl_5 in POCl_3 nach verschiedenen Zeiträumen.

Nach sechs Stunden bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ werden im ^{31}P -NMR-Spektrum vermutlich Phosphonsäurechlorid-ester der Zusammensetzung $\text{ArOP(O)(OR)}_x\text{Cl}_x$ mit einer chemischen Verschiebung von -19 ppm beobachtet, die als mögliche Zwischenstufe gebildet werden.

Mit 15 Äquivalenten PCl_5 in POCl_3 wurde **DDP 6** drei Tage bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach vollständiger Umsetzung von PCl_5 und wässriger Aufarbeitung wurde der Feststoff in heißem Chlorbenzol gelöst und mit Pentan gefällt. Die erhaltenen roten Nadeln enthielten neben DDPCl_8 und DDPCl_9 vor allem DDPCl_{10} , während das Filtrat vor allem DDPCl_{11} laut APCI(+)-MS enthielt. DDPCl_{12} wurde nicht beobachtet. Demzufolge sind 15 Äquivalente PCl_5 nicht ausreichend zur Synthese von DDPCl_{12} .

In Gegenwart von 20 Äquivalenten PCl_5 in POCl_3 und 1,2-Dichlorbenzol wurde nach drei Tagen bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ mit EtOAc und CHCl_3 ein roter Feststoff extrahiert. Beim Einengen der kombinierten organischen Phasen fällt ein roter Feststoff aus. Feststoff und Filtrat wurden säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Die erste Fraktion des Feststoffs enthielt laut APCI-MS vor allem DDPCl_{12} neben Spuren von DDPCl_{11} . Weitere Fraktionen enthielten DDPCl_x ($x = 10-12$). Das Filtrat hingegen enthielt das volle Spektrum der chlorierten DDPs mit DDPCl_x ($x = 4-12$) (Abbildung 107). Der Einsatz von 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittelzusatz hat keinen nachweisbaren Einfluss auf die Produktzusammensetzung und kann verwendet werden, um die eingesetzte Menge von POCl_3 zu verringern. Somit kann DDPCl_{12} mit dem beschriebenen Verfahren isoliert werden.

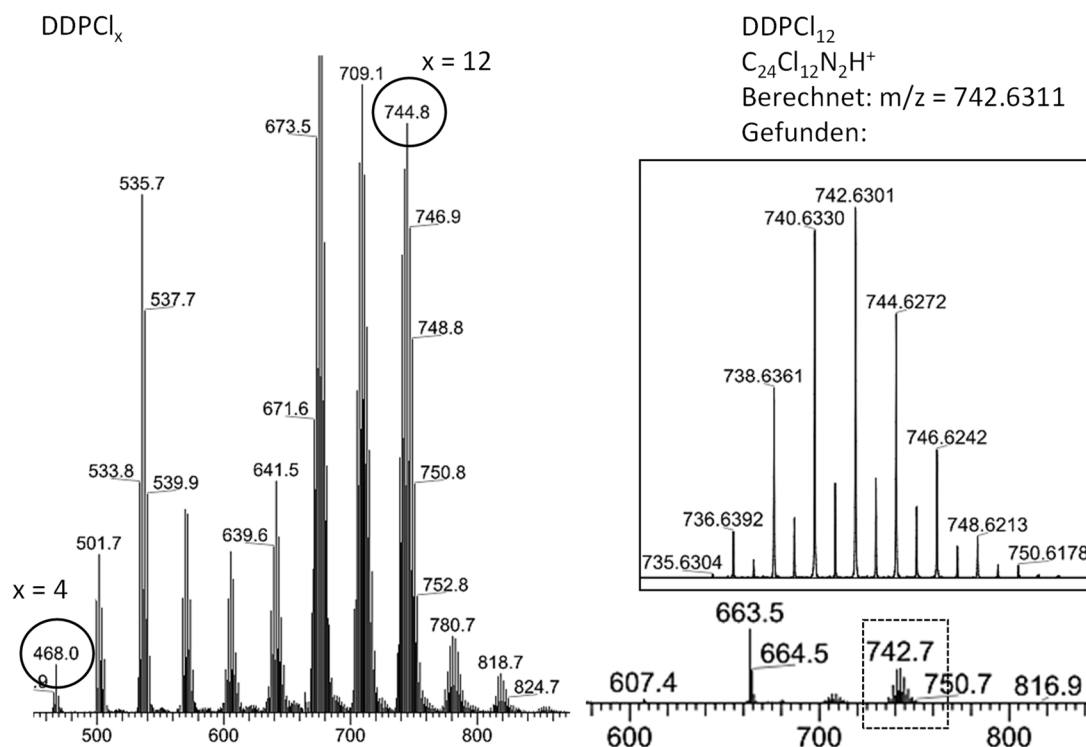
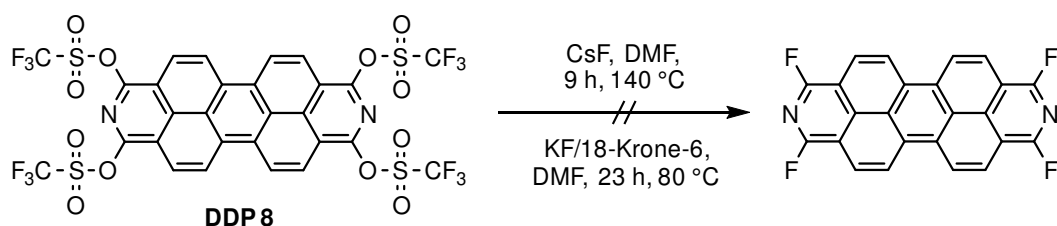


Abbildung 107: APCI(+)-MS-Spektren des über Kieselgel filtrierten Filtrats (links) und APCI(+)-HRMS-Spektrum des über Kieselgel filtrierten Feststoffs.

Insgesamt wurden ein Zugang zu DDPCl_4 und DDPCl_{12} durch Umsetzung des Tetraphosphats **DDP 35** mit PCl_5 beschrieben. DDCl_4 wurde nach 2.5 Tagen bei 180°C in 1,2-Dichlorbenzol durch Umsetzung von **DDP 35** mit 6 eq PCl_5 erhalten. Durch Waschen mit DCM können löslichere Nebenprodukte entfernt und DDPCl_4 als roter Feststoff erhalten. DDPCl_{12} wurde nach drei Tagen bei 170°C durch Umsetzung von **DDP 35** mit 20 eq PCl_5 in 1,2-Dichlorbenzol. Es kann durch säulenchromatographische Aufreinigung von DDPCl_{11} und anderen Nebenprodukten abgetrennt werden.

5.6.2 Versuche zur Fluorierung von 2,9-Diazadibenzoperylen

Die Substitution an Aryltriflaten durch Fluoride wurde in der Literatur mehrfach beschrieben.^[299] Daran angelehnt wurde **DDP 8** mit 15 Äquivalenten Cäsiumfluorid neun Stunden bei 140°C in DMF und in einer weiteren Reaktion mit acht Äquivalenten Kaliumfluorid in Gegenwart von 18-Krone-6 in DMF durchgeführt (Schema 86). Die Umsetzung mit Cäsiumfluorid führte zur Bildung eines dunkelbraunen Feststoffs, der nicht in DCM löslich ist.



Schema 86: Versuchte Fluorierung von **DDP 8**.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt weder ein Signal des Fluoridions für Cäsiumfluorid, das bei 0 ppm und -20 ppm erwartet wird,^[300-301] noch für **DDP 8**, welches somit vollständig umgesetzt wurde. Es wird ein Signal des Triflat-Anions (SO_3CF_3^-) bei -78.1 ppm detektiert, sowie ein weiteres Signal bei -87.1 ppm, das keiner Verbindung zugeordnet werden kann. Eine chemische Verschiebung von -70 ppm bis -100 ppm wird für fluorierte Aromaten erwartet, so dass davon ausgegangen werden kann, dass das Fluorsignal bei -87.1 ppm einem Arylfluorid zugeordnet werden kann. Dafür sprechen auch weitere Signale zwischen -79.7 ppm und -78.9 ppm, die möglicherweise teilweise fluoriertes DDP darstellen. Jedoch ist das violette Produkt nach wässriger Aufarbeitung in organischen Lösungsmitteln unlöslich und fluorierte DDPs konnten mittels Massenspektrometrie (MALDI, APCI, FD, EI) nicht detektiert werden.

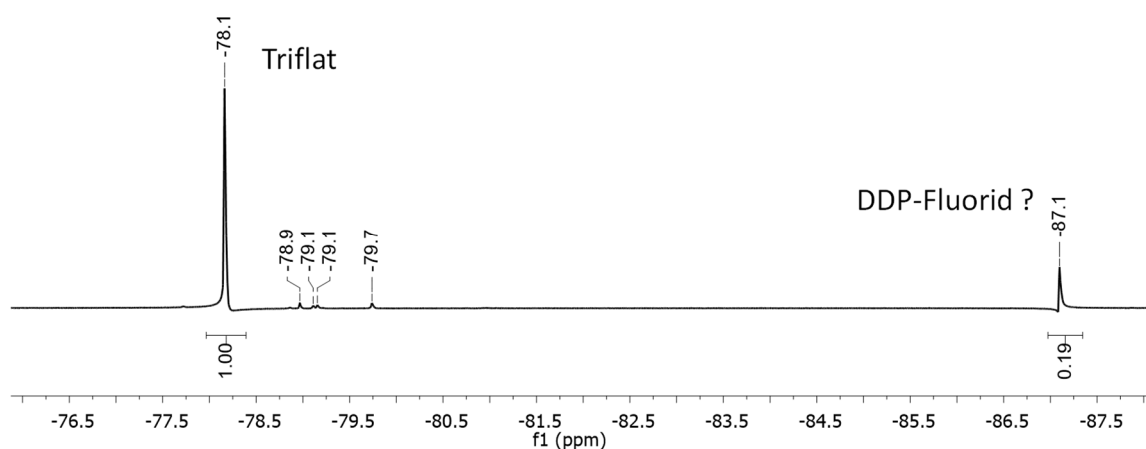


Abbildung 108: ^{19}F -NMR-Spektrum (DMF, 300 K, 282 MHz) der Reaktionslösung zur Umsetzung von **DDP 8** mit Cäsiumfluorid.

Die Umsetzung von **DDP 8** Kaliumfluorid in Gegenwart von 18-Krone-6 in DMF führte nach 23 Stunden bei 80°C zur Bildung eines in Pyridin löslichen Feststoffs. Das ^{19}F -NMR-Spektrum (Abbildung 109) zeigt, wie zuvor bei der Umsetzung mit Cäsiumfluorid, neben Signalen des Triflat-Anions und Kaliumfluorid ein Signal eines vermutlich fluorierten DDPs bei -87.1 ppm. Es konnten jedoch erneut keine fluorierten DDPs mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

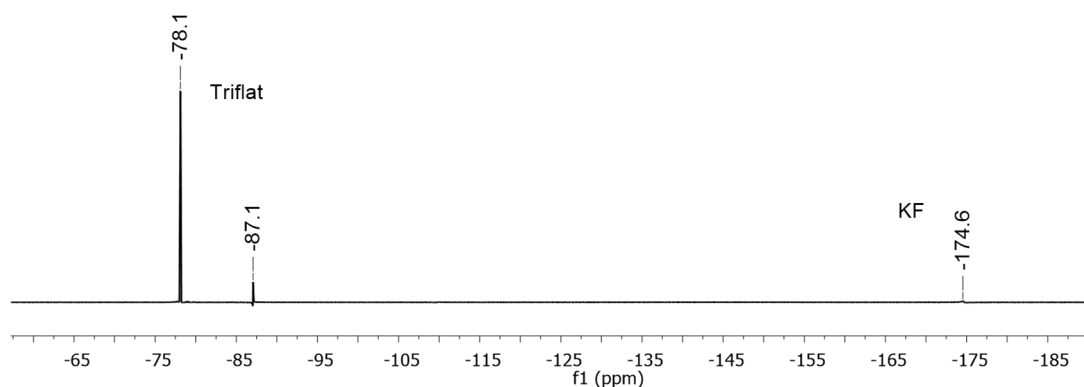
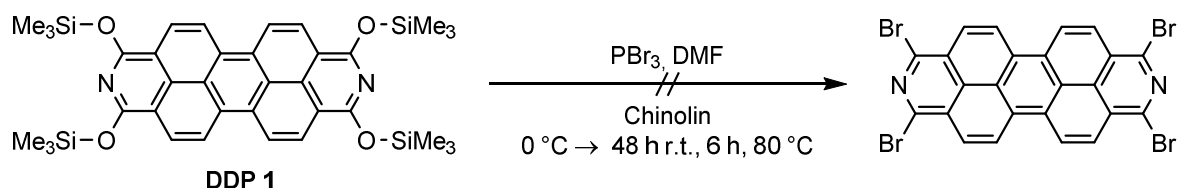


Abbildung 109: ^{19}F -NMR-Spektrum (DMF, 300 K, 282 MHz) der Reaktionslösung zur Umsetzung von **DDP 8** mit Kaliumfluorid in DMF nach 23 Stunden bei 80°C .

Zusammenfassend schränkt die geringe Löslichkeit der fluorierten DDPs ihre Charakterisierung und letztlich einen definitiven Nachweis ihrer Bildung bisher ein. Um zu klären, ob die Substitution der Triflatfunktionen durch Fluoridanionen stattfindet, könnte eine schrittweise Fluorierung mit je einem Äquivalent Fluorid und der anschließende Nachweis der löslichen Zwischenstufen helfen.

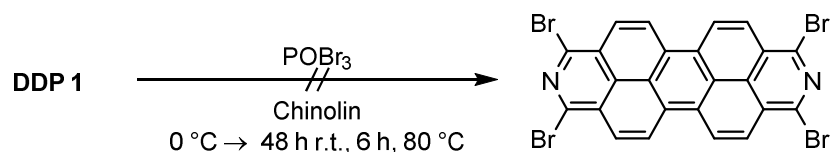
5.6.3 Versuche zur Bromierung von 2,9-Diazadibenzoperylen

Mehrere Versuche zur Bromierung von DDP wurden aufbauend auf Literaturvorschriften mit Phosphortribromid (PBr_3)^[302-304] und Phosphorylbromid (POBr_3)^[305] durchgeführt. Der Einsatz von PBr_3 /DMF als Bromierungsreagenz führt *in situ* zur Bildung von Iminium-Ionen, wie sie bei der VILSMEIER-HAACK-Reaktion entstehen (Schema 87). Die Umsetzung führte zur Bildung einer dunkelbraunen Suspension, die nach wässriger Aufarbeitung und Extraktion mit Chloroform ein Produktgemisch aus acht Produkten (DC) lieferte. Aus dem wenig löslichen, braunen Feststoff konnte mittels APCI- und FD-MS kein bromiertes Produkt nachgewiesen werden. Das ^1H -NMR-Spektrum in d_1 -TFA zeigte mehrere Dublettsignale aromatischer Protonen.



Schema 87: Versuch zur Bromierung von **DDP 1** mit PBr_3 /DMF.

Die Umsetzung von **DDP 1** mit POBr_3 in Chinolin führte ebenfalls zur Bildung eines braunen, wenig in d_1 -TFA und DMSO löslichen Feststoffs (Schema 88). Mittels APCI-MS konnte aus dem Feststoff kein bromiertes Produkt nachgewiesen werden. Ebenfalls führte der Zusatz von Tetramethylammoniumbromid (Me_4NBr) zu keiner nachweisbaren Bromierung von **DDP 1**.

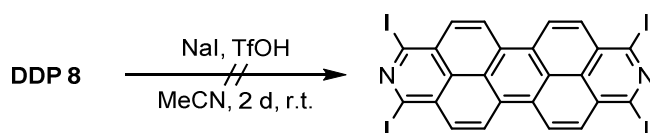


Schema 88: Versuch zur Bromierung von **DDP 1** mit POBr_3 /Chinolin.

Eine direkte Substitution von 2-Pyridinyl-trifluormethansulfonat zum entsprechenden Bromid durch Ammoniumhalogenide ist wie für die Fluorierung und Iodierung in der Literatur auch für die Bromierung bekannt und stellt einen alternativen Zugang zu *alpha*-bromierten DDPs dar.^[306]

5.6.4 Versuche zur Iodierung von 2,9-Diazadibenzoperylen

Versuche zur Iodierung von 2,9-Diazadibenzoperylenen wurden durch Umsetzung von **DDP 8** mit Natriumiodid durchgeführt.^[284] Das von MALONEY *et al.* beschriebene Verfahren eignet sich zur Eintopfsynthese von 2-Iodpyridin aus 2-Hydroxypyridin über eine *in situ*-Triflylierung in Gegenwart von starken Säuren. Jedoch konnte dieses Verfahren nicht auf die Iodierung von **DDP 8** übertragen werden. So führte ein Ansatz mit 20 Äquivalenten Natriumiodid und vier Äquivalenten HCl (in Dioxan) bei Raumtemperatur in Toluol zu keiner Umsetzung. Da die Stärke der Säure entscheidend für die Ausbeute der Reaktion ist, wurde TfOH in einer weiteren Reaktion eingesetzt (Schema 89). Hierbei fand eine Umsetzung bzw. Zersetzung des Edukts statt, wie sie bereits in Gegenwart von überschüssigem Tf₂O beobachtet wird. Darüber hinaus wurde bei der Aufarbeitung einer Extraktionslösung beim Erwärmen auf etwa 40 °C elementares Iod beobachtet. Diese Beobachtung deutet auf eine mögliche Zersetzung von gebildeten iodierten DDPs und eine thermische Empfindlichkeit oder Luftempfindlichkeit dieser Stoffklasse hin.



Schema 89: Versuchte Iodierung von **DDP 8**.

5.7 Tetraphosphinit-2,9-Diazadibenzoperylen

5.7.1 Synthese von Phosphinit-DDPs

Drei DDP-Bis(diphosphinit)-Liganden, kurz $\text{DDP}(\text{OPR}_2)_4$, wurden aufbauend auf dem DDP-Gerüst durch Einführung von Diphenylphosphanyl- (PPh_2), Di-*iso*-propylphosphanyl- (PiPr_2) und Di-*tert*-butylphosphanyl-Substituenten (PtBu_2) hergestellt. Auf Grund der koordinierenden Atome werden solche Liganden in der Literatur auch als $^{\text{R}}$ PONOP-Pincer-Liganden bezeichnet.

Zunächst wurde versucht, $\text{DDP}(\text{OPPh}_2)_4$ (**DDP 40**) über die Umsetzung von **DDP 1** mit vier Äquivalenten Chlordiphenylphosphin (Ph_2PCI) in DCM zu erhalten. Die Umsetzung verlief jedoch nicht vollständig und führte nur zur teilweisen Bildung von **DDP 40** (Abbildung 110). In Toluol findet bei Raumtemperatur kein Umsatz statt und er steigt nach fünf Tagen bei 80 °C auf 10%. In Diethylether beträgt dieser nach fünf Tagen bei 40 °C 2%. Eine Isolierung des Produkts bei diesen Reaktionen gelang nicht, da bei einer Filtration über Kieselgel eine Zersetzung unter Bildung eines violetten Feststoffs stattfindet.

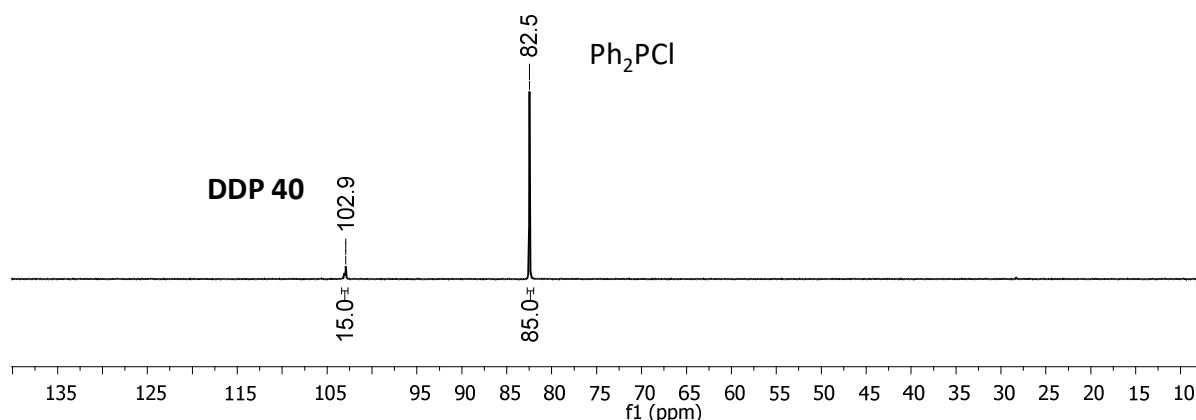
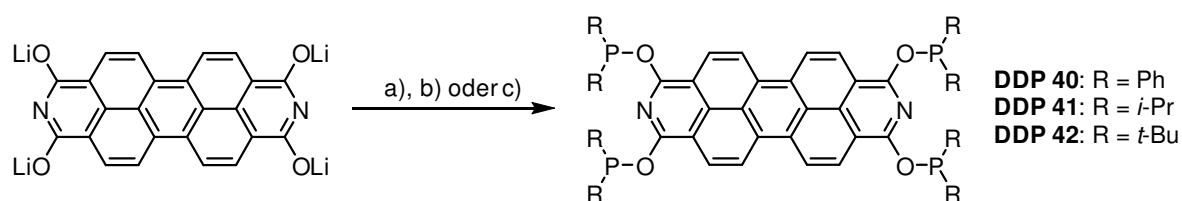


Abbildung 110: ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle (DCM, 101 MHz, 300 K) der Umsetzung von **DDP 1** mit Ph_2PCI in DCM nach 3 Tagen bei Raumtemperatur.

Während **DDP 1** zumindest mit Ph_2PCI reagiert, findet mit $i\text{Pr}_2\text{PCI}$ und $t\text{Bu}_2\text{PCI}$ keine Reaktion unter gleichen Bedingungen statt. Das lithiierte **DDP 7** hingegen ermöglicht in guten bis sehr guten Ausbeuten den Zugang zu den drei neuen PONOP-Liganden **DDP 40** - **DDP 42**. Die optimierten Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **DDP 40** - **DDP 42** sind in Schema 90 zusammengefasst. **DDP 40** wird als brauner Feststoff aus der Reaktionslösung abfiltriert, gewaschen und durch Lösen in DCM von nicht umgesetztem **DDP 7** abgetrennt und in 66% Ausbeute erhalten. Die hohe Oxidationsempfindlichkeit von **DDP 40** führt dazu, dass bisher kein massenspektroskopischer Nachweis gelang.



Schema 90: Synthese von **DDP 40** - **DDP 42** a) 4.4 eq Ph_2PCl , Et_2O , 20 h, r.t., 66%, b) 4.4 eq $i\text{Pr}_2\text{PCl}$, 3 d, Et_2O , r.t., 42% und c) 8.0 eq $t\text{Bu}_2\text{PCl}$, DMF, 4 d, 80 °C, 82%.

Auf Grund der geringeren Reaktivität von $i\text{Pr}_2\text{PCl}_2$ erfordert die Darstellung von **DDP 41** eine längere Reaktionszeit. Es wurde durch Umsetzung von **DDP 7** mit $i\text{Pr}_2\text{PCl}$ in Diethylether nach drei Tagen als rotbrauner Feststoff in 42% Ausbeute erhalten. In DCM hingegen fand unter identischen Reaktionsbedingungen kein Umsatz statt. **DDP 41** ist ebenfalls ein luftempfindlicher Feststoff, der sich unter Violettfröbung zersetzt. Die Empfindlichkeit wird im ^{31}P -NMR-Spektrum anhand der Bildung des oxidierten Phosphinliganden beobachtet. **DDP 42** hingegen bildet sich nicht wie **DDP 41** in Diethylether, sondern wurde in DMF nach drei Tagen bei 80 °C in 82% Ausbeute erhalten.

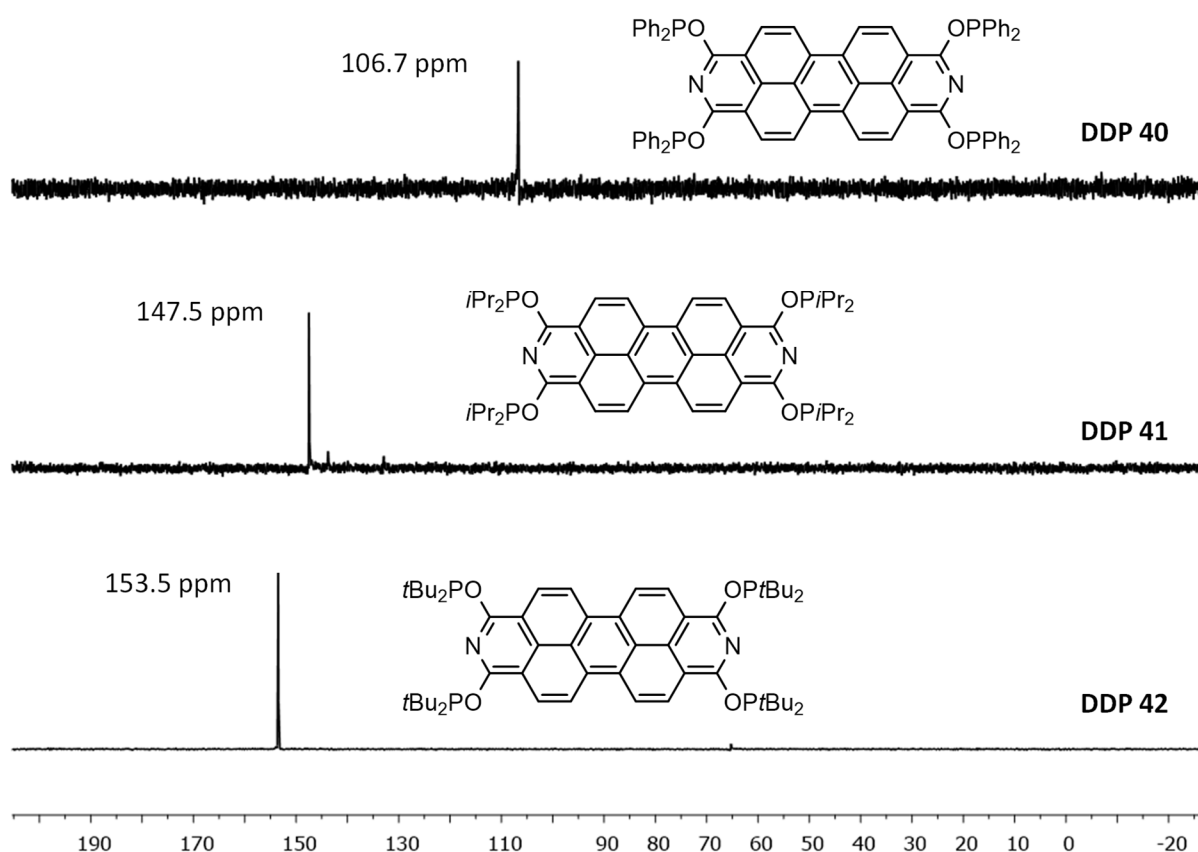


Abbildung 111: ^{31}P -NMR-Spektren (CDCl_3 , 101 MHz, 300 K) von **DDP 40**, **DDP 41** und **DDP 42**.

Die ^{31}P -NMR-Spektren von **DDP 40** - **DDP 42** (Abbildung 111) zeigen jeweils ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 106.7$ ppm, 147.5 ppm und 153.5 ppm. Für **DDP 41** und **DDP 42** sind die jeweiligen Pyridin-basierten PONOP-Liganden bekannt (Abbildung 112) und zeigen vergleichbare chemische Verschiebungen.^[307]

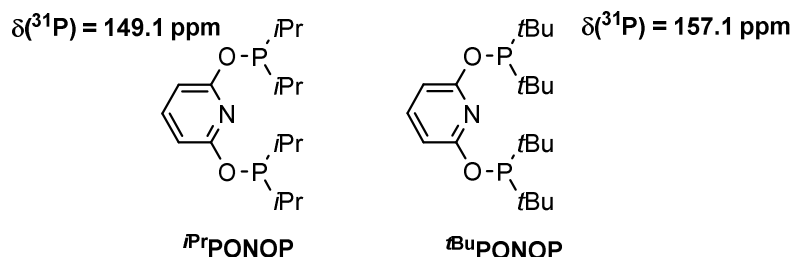


Abbildung 112: Struktur von Pyridin-PONOP-Liganden und die chemische Verschiebung der Phosphoratome in C_6D_6 .^[307]

Im Verlauf der Synthese von **DDP 40** - **DDP 42** wurden im ^{31}P -NMR-Spektrum jeweils oxidierte Nebenprodukte mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 33.6 \text{ ppm}$, 52.1 ppm bzw. 65.2 ppm beobachtet, die mit den berichteten Literaturwerten für $(\text{PhO})\text{PR}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$, *iPr*, *tBu*) gut übereinstimmen.^[308-309]

5.7.2 Photophysikalische Eigenschaften von Phosphinit-DDP

Spektroskopische Messungen zeigen für **DDP 40** eine starke Absorption im UV-Bereich bei 250 - 300 nm, die erfahrungsgemäß π - π^* -Übergängen der Phenylsubstituenten zugeordnet werden kann. Im sichtbaren Bereich wird ein Absorptionsmaximum bei 489 nm beobachtet (Abbildung 113), welches energetisch ähnlich zu **DDP 1** ist (490 nm). Das Emissionsmaximum von **DDP 40** bei 504 nm weicht nur gering von dem Emissionsmaximum bei 508 nm von **DDP 1** ab. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der sehr ähnlichen chemischen Verschiebung der CH-Funktionen des DDP-Gerüsts bei **DDP 1**^a und **DDP 40**^b, kann abgeleitet werden, dass die Diphenylphosphinyl- und Trimethylsilyl-Substituenten einen ähnlichen elektronischen Einfluss auf das DDP-Gerüst ausüben.

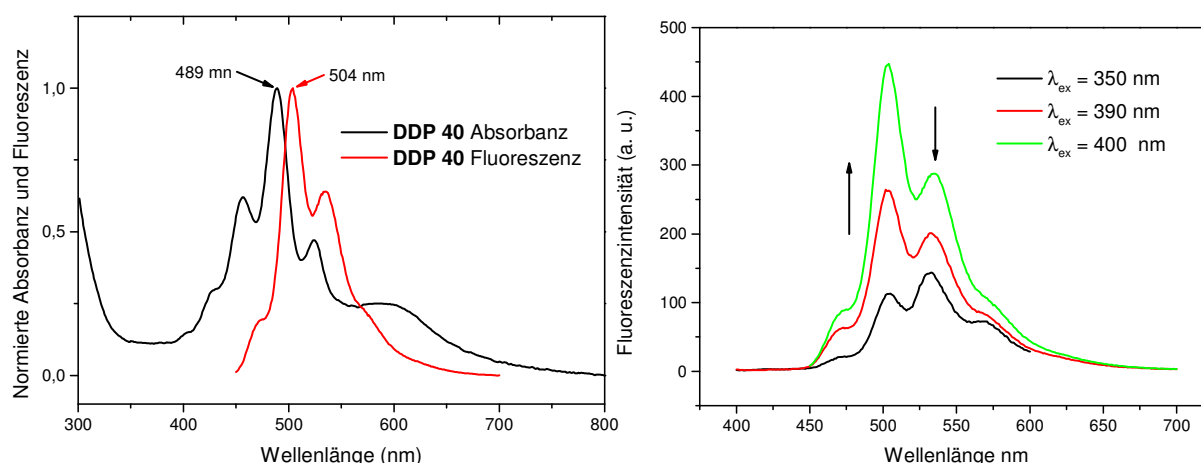


Abbildung 113: Absorptions- und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) von **DDP 40** in DCM und Fluoreszenzspektren von **DDP 40** bei verschiedenen Anregungswellenlängen λ_{ex} .

^a **DDP 1**: $\delta(^1\text{H}) = 8.65$ und 8.28 ppm , **DDP 1**: $\delta(^{13}\text{C}) = 122.5$ und 120.0 ppm .

^b **DDP 40**: $\delta(^1\text{H}) = 8.72$ und 8.40 ppm , **DDP 40**: $\delta(^{13}\text{C}) = 121.9$ und 120.9 ppm .

Fluoreszenzspektren zeigen für **DDP 40** (Abbildung 113) unterschiedliche Intensitätsverhältnisse der vibronischen Progressionen abhängig von der Anregungswellenlänge. Eine Anregung im Bereich der sichtbaren Absorption (390 nm und 400 nm) resultiert im Fluoreszenzspektrum in einer dominanten Bande des $0 \leftarrow 0$ Übergangs bei 504 nm. Eine Anregung im Bereich der UV-Absorption bei 350 nm hingegen führt zu einem dominanten $1 \leftarrow 0$ Übergang bei 535 nm und einem relativ intensiven $2 \leftarrow 0$ Übergang bei 567 nm. Diese Beobachtung wurde für DDP-Silylether gemacht und diskutiert.

Für **DDP 41** und **DDP 42** wird eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima relativ zu **DDP 40** beobachtet (Abbildung 114). Die Absorptionsmaxima sind nur wenig energieärmer als bei **DDP 40**.^a Die Emissionsmaxima sind für **DDP 41** mit 512 nm und besonders für **DDP 42** mit 540 nm im Vergleich zu **DDP 40** deutlicher rotverschoben. Wie bei Aryl-DDPs mit elektronenreichen Arylsubstituenten wird eine Rotverschiebung der Emissionsmaxima mit zunehmend elektronenreichen Phosphinit-Substituenten beobachtet.

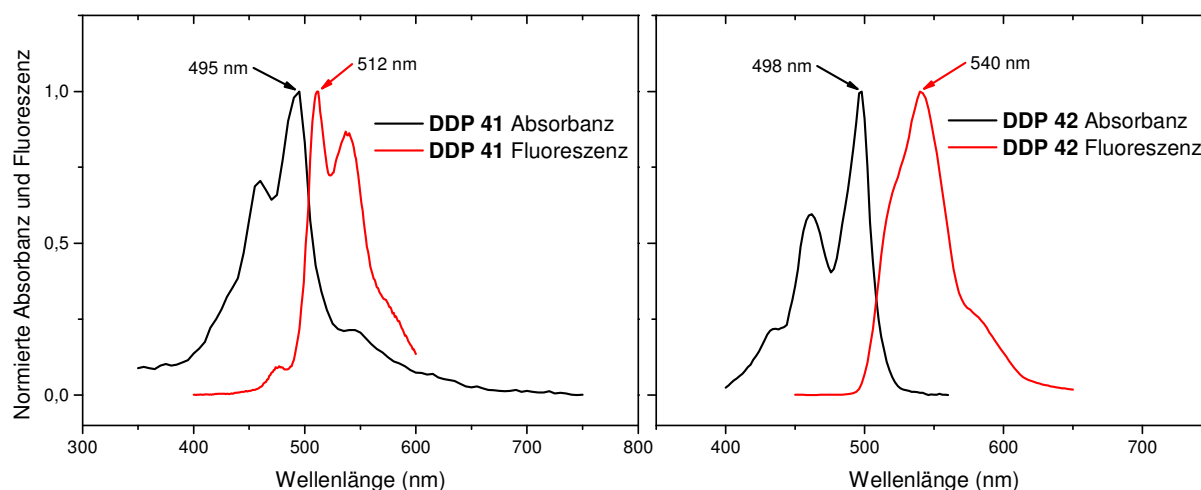


Abbildung 114: Absorptions- und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$) von **DDP 41** und **DDP 42** in DCM.

5.7.3 Molekülstruktur von DDP 42

DDP 42 wurde aus einer gesättigten DCM-Lösung kristallisiert und röntgenographisch charakterisiert. **DDP 42** bildet in der Kristallstruktur keine Fischgrätenmuster oder π -Aggregate, sondern ist in verschiedenen Anordnungen gepackt, so dass Moleküle mit mindestens drei unterschiedlichen sterischen Umgebungen beobachtet werden. Die drei Konformationen unterscheiden sich hauptsächlich durch die unterschiedliche Abwinkelung der Phosphinit-Substituenten und die Planarität des DDP-Gerüsts (Abbildung 115).

^a λ_{abs} (**DDP 41**) = 495 nm. λ_{abs} (**DDP 42**) = 498 nm

Die Bindungswinkel werden exemplarisch für ein Molekül mit der geringsten Auslenkung der P-Atome (Anordnung A) aus der DDP-Ebene diskutiert und sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Die P-P-Abstände betragen etwa 4.6 Å und begrenzen die Ausmaße der tridentaten PONOP-Koordinations-sphäre. Die C-O-Bindungslängen sind im Vergleich zu **DDP 8** um 0.05 Å bis 0.08 Å kürzer und identisch zu den C-O-Bindungslängen in **DDP 1**. Die Bindungslängen im aromatischen Gerüst unterscheiden sich nur geringfügig von den beobachteten Werten für **DDP 1**.

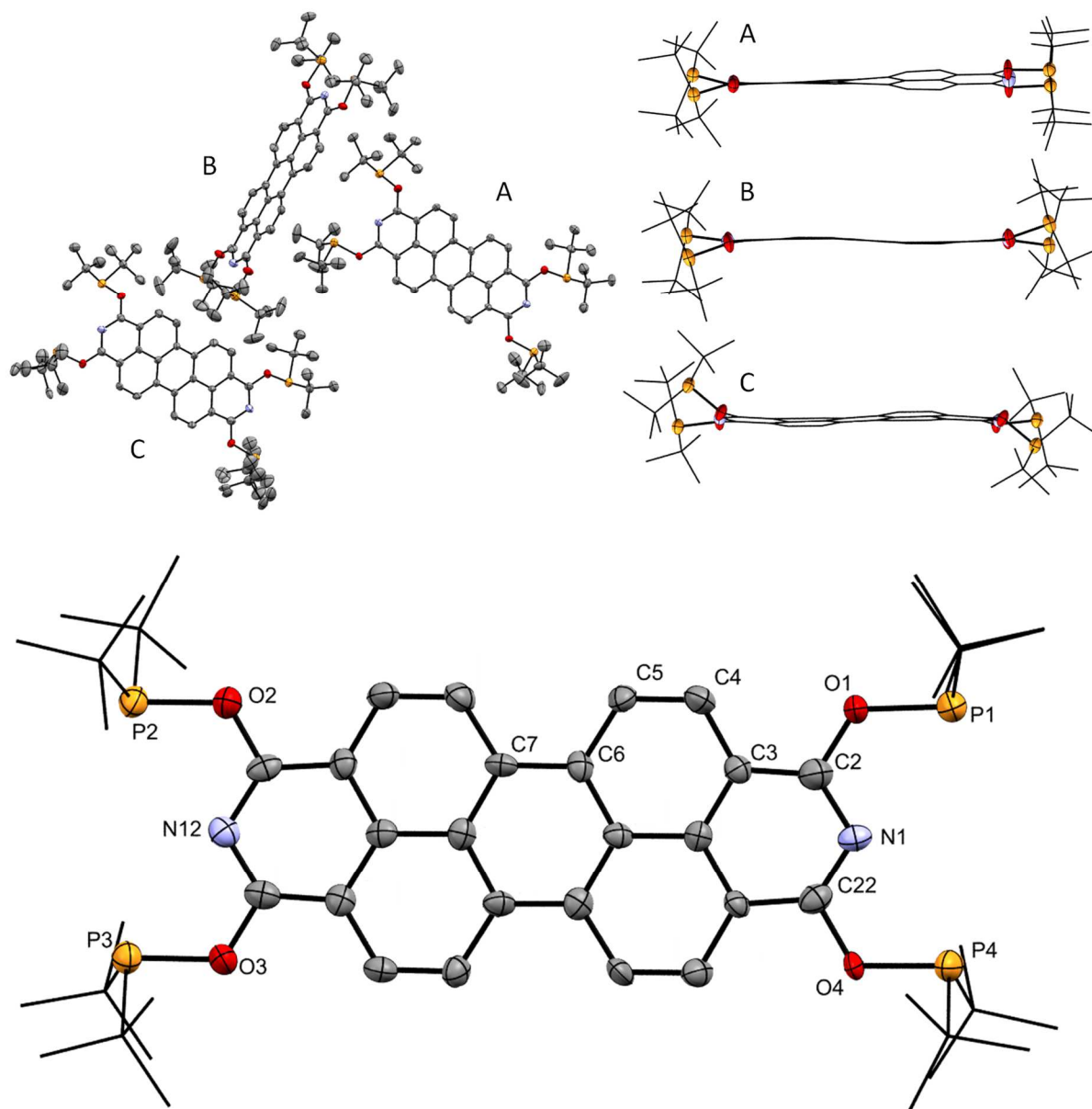


Abbildung 115: Packung von **DDP 42** in der Kristallstruktur (links oben). Drei Anordnungen (A, B und C) werden beobachtet. Seitenansicht der Moleküle A, B und C (rechts oben). Molekülstruktur von **DDP 42** (Molekül A, unten). Lösungsmittelmoleküle (Et_2O) und Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 22: Ausgewählte Atomabstände von **DDP 42** in der Kristallstruktur.

Abstand	Å	Abstand	Å	Abstand	Å
P1-P4	4.665	P1-O1	1.715(4)	N1-C2	1.337(8)
P2-P3	4.662	P2-O2	1.721(4)	C4-C5	1.382(8)
O1-C2	1.367(7)	N1-C22	1.310(8)	C6-C7	1.412(8)

5.8 DDP-Phosphinit-Komplexe

Das Einführen von (späten) Übergangsmetallen an Chromophoren ermöglicht anders als organische Substituenten eine einfache Kontrolle über die angeregten Zustände. Durch Spin-Bahn-Kopplung am Metallzentrum können angeregte Singulett-Zustände durch ein Intersystem Crossing (ISC) in Triplett-Zustände überführt und Chromophore mit hohen hohen Phosphoreszenzquantenausbeuten Φ_{Phos} erhalten werden.^[310] WÜRTHNER *et al.* stellten Ru- und Pd-PDI-Komplexe vor, die eine Phosphoreszenz im nahen IR-Bereich (750 nm – 1100 nm) in Lösung bei Raumtemperatur mit Phosphoreszenzquantenausbeuten von bis zu 11% besitzen (Abbildung 116).^[311] Die Fähigkeit dieser Komplexe Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) zu bilden und ihre potentielle Anwendung in der photodynamischen Therapie wurden untersucht.^[312] Dabei wurde eine Singulett-Sauerstoffquantenausbeute von bis zu 85% in Acetonitril erreicht. Effiziente Triplett-Sensitizer wurden ebenfalls durch die Einführung von Pd- und Pt-Metallzentren am PDI-Kern erhalten (Abbildung 116).^[313] Auf Grund der Bildung langlebiger Triplett-Zustände sind solche Chromophor-Metallkomplexe geeignet für eine Triplett-Triplett-Annihilation (TTA).^[314] Ihr breites Absorptionsspektrum auch im nahen IR-Bereich ermöglicht die Absorption eines großen Teils des sichtbaren Lichts, so dass sie potentielle *sensitizer* für DSSC-Anwendungen darstellen.^[315]

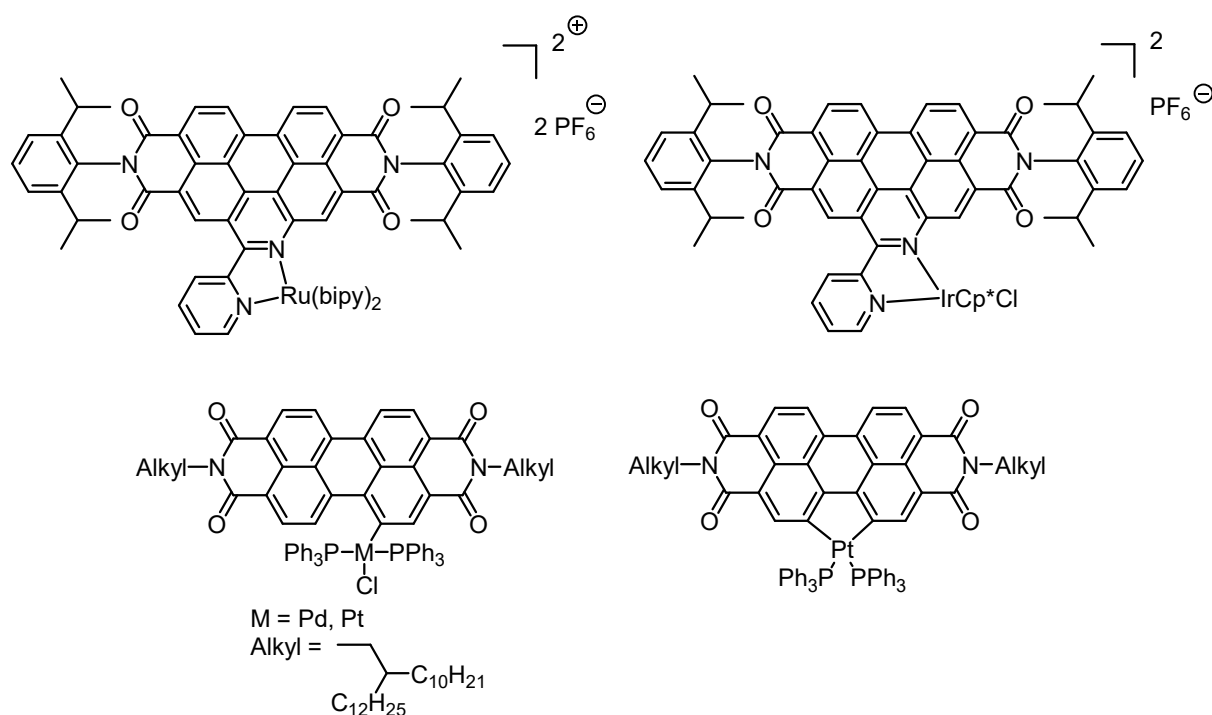


Abbildung 116: PDI-Komplexe des Ru, Ir, Pd und Pt.^[311, 313]

Zur Untersuchung der Reaktivität der DDP-Phosphinite wurden Umsetzungen mit Übergangsmetallen der Gruppe VI (Cr, Mo, W) durchgeführt. Zusätzlich wurden DDP-Komplexe der späten Übergangsmetalle Pd, Pt, Rh und Ir hergestellt, von denen eine höhere Spin-Bahn-Kopplung und damit

ein größerer Einfluss auf die optischen Eigenschaften erwartet wird. Da DDP-Liganden zwei Koordinationsstellen besitzen, sind sie als Gerüst für heterometallische Komplexe interessant. Daher wurden Untersuchungen zur selektiven Komplexierung nur einer der beiden Koordinationsstellen durchgeführt.

5.8.1 Komplexe der Gruppe VI-Metalle

Die in diesem Kapitel vorgeschlagene Strukturen der Gruppe VI-DDP-Komplexe beruhen auf der Molekülstruktur von $[\text{t}^{\text{Bu}}\text{PONOP-Mo(CO)}_3]$, das bis auf das Grundgerüst strukturell identisch zu den DDP-Phosphiniten ist (Abbildung 117).^[316] Der PONOP-Ligand und die Carbonyl-Liganden sind um das verzerrt oktaedrisch koordinierte Metallzentrum meridional angeordnet. Mit einem Bindungswinkel trans-CO-Mo-CO ($\text{C}_{22}\text{-Mo-C}_{24}$) von etwa 150° liegt keine lineare Anordnung der Carbonyl-Liganden vor.

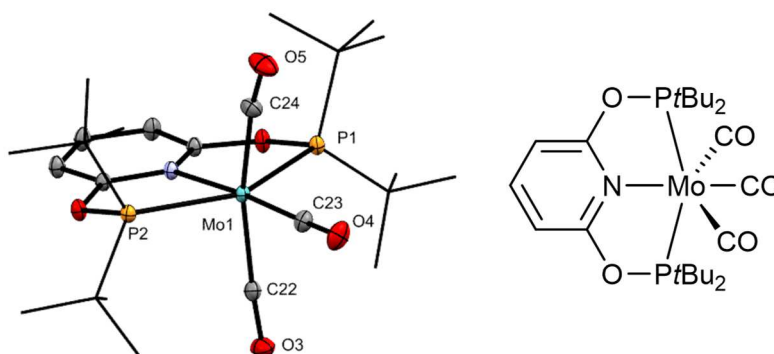
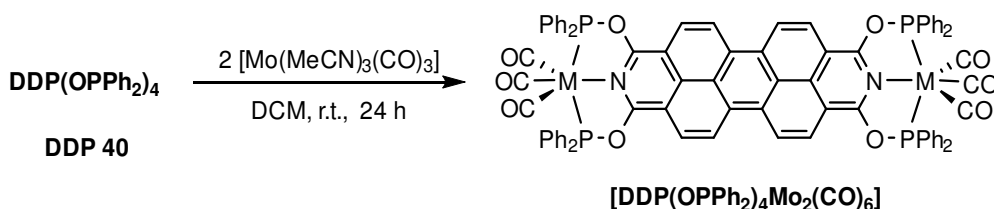


Abbildung 117: Molekülstruktur von $[\text{t}^{\text{Bu}}\text{PONOP-Mo(CO)}_3]$.^[316]

Die Komplexierungsreaktionen von **DDP 40** und **DDP 41** führten in der Regel nicht zu selektiven Umsetzungen, sondern zur Zersetzung des Liganden. Allein bei der Umsetzung von **DDP 40** mit $[\text{Mo(MeCN)}_3(\text{CO})_3]$ konnte der dinukleare Molybdän-Komplex isoliert und charakterisiert werden (Schema 91). Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren des dinuklearen Mo-Komplexes $[\text{DDP(OPPh}_2)_4\text{Mo}_2(\text{CO})_6]$ zeigen um etwa 0.2 ppm bzw. 81 ppm tieffeldverschobene Signale im Vergleich zum freien Liganden **DDP 40** (Abbildung 118).



Schema 91: Umsetzung von **DDP 40** mit $[\text{Mo(MeCN)}_3(\text{CO})_3]$ und Strukturvorschlag des Komplexes.

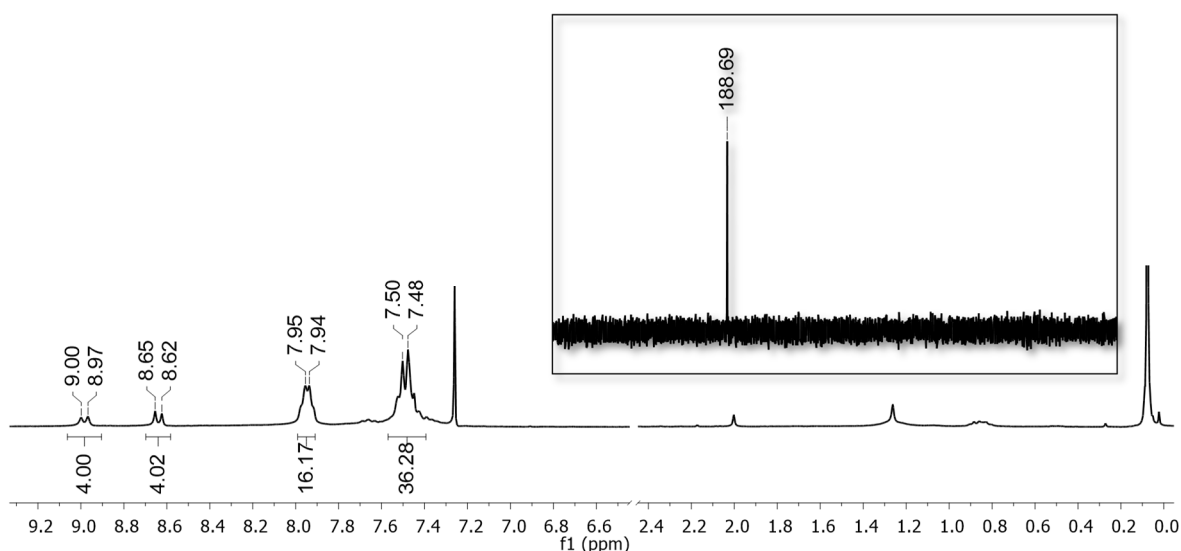
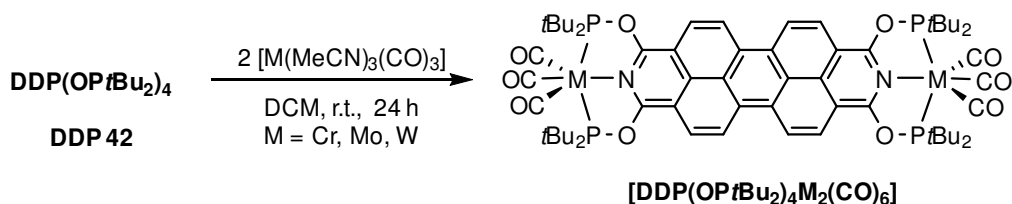


Abbildung 118: $[\text{DDP}(\text{OPPh}_2)_4\text{Mo}_2(\text{CO})_6]$: ^1H -NMR- (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) und ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 101 MHz, 300 K, inset).

DDP 42 wurde als elektronenreiches und oxidationsunempfindlichstes DDP-Phosphinit systematisch als Ligand für die Komplexierung von Gruppe VI-Metallen untersucht. Die Synthese erfolgte durch Umsetzung von **DDP 42** mit $[\text{M}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in DCM für 24 Stunden bei Raumtemperatur (Schema 92). Durch Waschen mit Diethylether und *n*-Pentan konnten oxidierte Nebenprodukte und freier Ligand entfernt und Komplexe der Zusammensetzung $[\text{DDP}(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_4\text{M}_2(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) isoliert werden. Für die Umsetzung mit dem Wolfram-Präkursor wird im ^{31}P -NMR-Spektrum eine zweifache Komplexierung beobachtet. Jedoch konnten die entstandenen Nebenprodukte nicht abgetrennt und $[\text{DDP}(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_4\text{W}_2(\text{CO})_6]$ nicht hochrein isoliert werden.



Schema 92: Synthese von $[\text{DDP}(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_4\text{M}_2(\text{CO})_6]$ mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$.

Abbildung 119 zeigt die ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe $\text{DDP}(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_4\text{M}_2(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Die Signale der Phosphoratome sind im Vergleich zum freien Liganden deutlich^a und in der Reihe W, Mo, Cr zunehmend tieffeldverschoben.

^a**DDP 42:** $\delta(^{31}\text{P}) = 153.5 \text{ ppm}$.

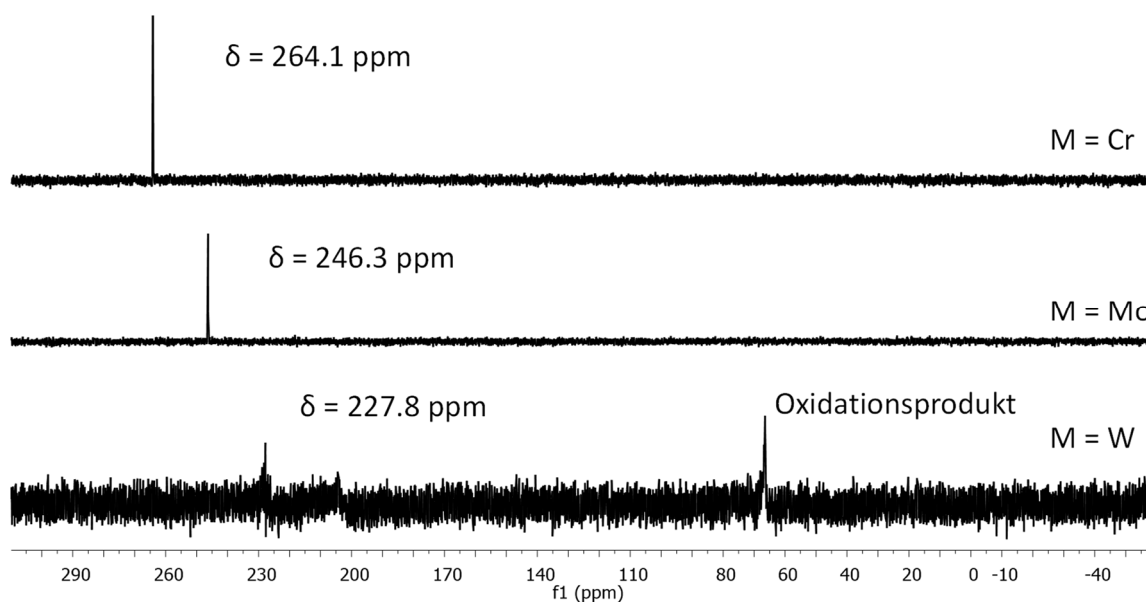


Abbildung 119: ^{31}P -NMR-Spektren (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) von $[\text{DDP}(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_4\text{M}_2(\text{CO})_6]$ mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$.

Die in Abbildung 120 gezeigten ^1H -NMR-Spektren zeigen, dass der Einfluss der Gruppe VI-Metalle auf die chemische Verschiebung der Signale der aromatischen Protonen gering ist. Der entschirmende Charakter des koordinierten Metallzentrums wird hingegen bei der Tieffeldverschiebung der *tert*-Butylsignale im Vergleich zum freien Liganden deutlich.

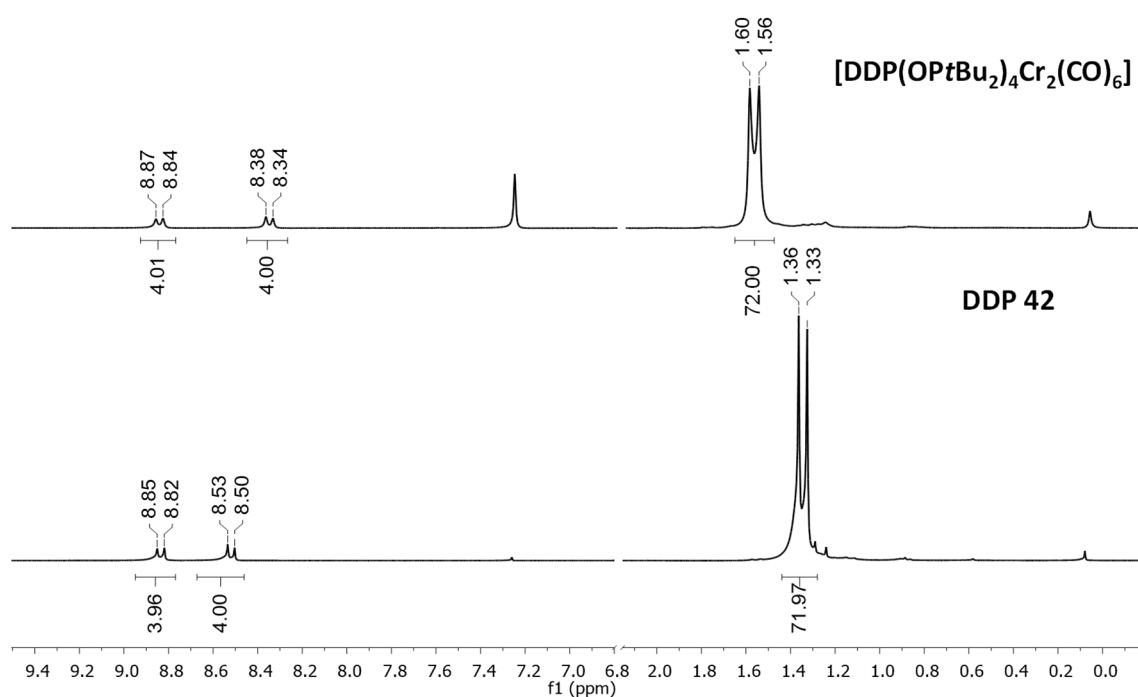


Abbildung 120: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) des freien Liganden **DDP 42** und $[\text{DDP}(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_4\text{Cr}_2(\text{CO})_6]$.

Während für $[\text{DDP}(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_4\text{Cr}(\text{CO})_3]$ und $[\text{DDP}(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_4\text{W}(\text{CO})_3]$ kein massenspektrometrischer Nachweis gelang (LIFDI, FD, ESI, APCI), wurde mittels ESI-HRMS ein dinuklearer Molybdän-Komplex mit identifiziert. Es wird anstelle des Molekularpeaks $\text{C}_{62}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_4\text{Mo}_2$ des Komplexes ein Tetracarbonyl-

Tetrahydrid-Komplex mit der Summenformel $C_{60}H_{82}Mo_2N_2O_8P_4 + H_4^+$ detektiert. Abbildung 121 zeigt einen Strukturvorschlag des detektierten Komplexes. Eine mehrfache Protonierung von $[DDP(OPtBu_2)_4Mo_2(CO)_6]$ unter der Messbedingungen in Gegenwart von Ameisensäure und sukzessive Abspaltung von zwei Carbonyl-Liganden unter ESI-Messbedingungen erscheint plausibel, da durch Protonierung des analogen $^{tBu}PONOP-Mo(CO)_3$ -Komplexes zu stabilen Verbindungen unter Bildung siebenfach koordinierter Molybdänzentren der Zusammensetzung $[^{tBu}PONOP-MoH(CO)_3]^+$ führt.^[316] Die vorgeschlagene Struktur erfordert zum Ladungsausgleich eine Reduktion des Komplexes, die bisher nicht erklärt werden kann.

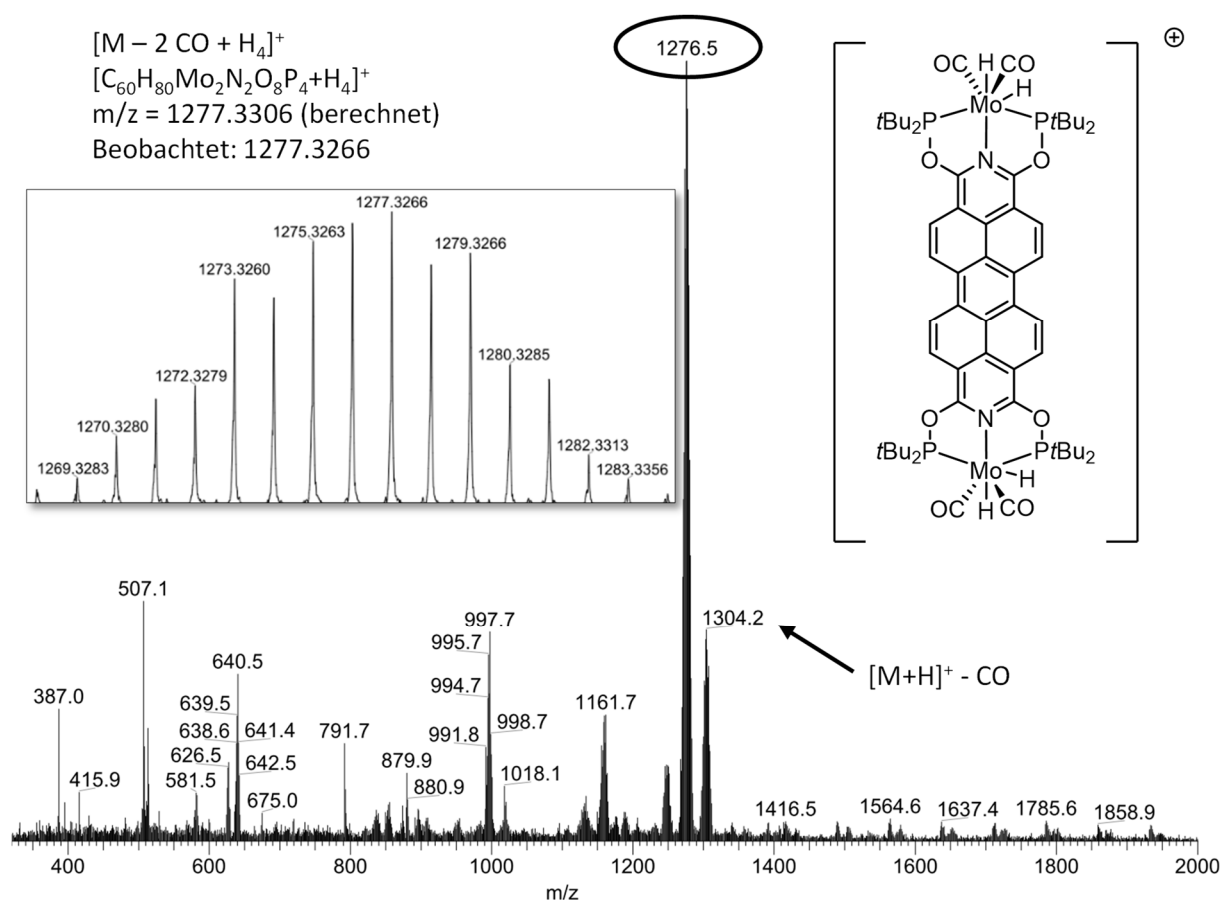


Abbildung 121: ESI(+)-HRMS von $[DDP(OPtBu_2)_4Mo_2(CO)_4H_4]^+$ mit vorgeschlagener Struktur der detektierten Summenformel.

Das IR-Spektrum von $[DDP(OPtBu_2)_4Mo_2(CO)_6]$ (Abbildung 122) zeigt zwei CO-Schwingungsbanden bei $\tilde{\nu}_{CO} = 1943\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{CO} = 1825\text{ cm}^{-1}$. Die Intensität der Banden deutet auf ein 2:1-Verhältnis hin, bei der die energieärmere Bande bei $\tilde{\nu}_{CO} = 1943\text{ cm}^{-1}$ auf Grund der geringeren Intensität und Energie dem äquatorial-gebundenen CO-Liganden zugeordnet wird. Die geringere Energie resultiert aus einem σ -Donorcharakter des Pyridinstickstoffatoms des DDPs, der zu einer stärkeren π -Rückbindung und damit Schwächung der CO-Bindung führt. Für $[^{tBu}PONOP-Mo(CO)_3]$ werden die CO-Schwingungsbanden der äquatorial und axial gebundenen Carbonyl-Liganden bei $\tilde{\nu}_{CO} = 1940\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{CO} = 1820\text{ cm}^{-1}$ beobachtet, so dass die für $[DDP(OPtBu_2)_4Mo_2(CO)_6]$ erfolgte Zuordnung damit übereinstimmt.^[316]

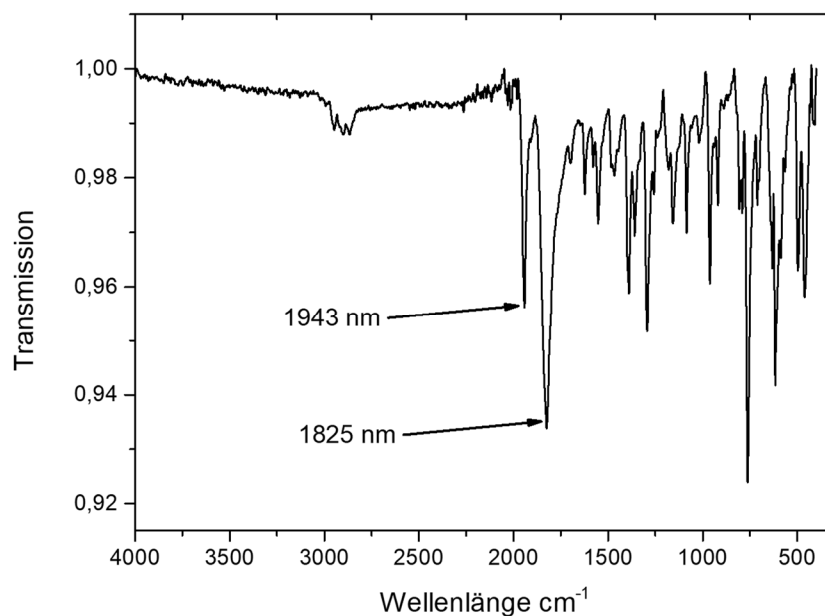


Abbildung 122: IR-Spektrum von $[\text{DDP}(\text{OPtBu}_2)_4\text{Mo}_2(\text{CO})_6]$.

Die versuchte Darstellung von mononuklearen Komplexen durch die Umsetzung von **DDP 42** mit jeweils einem Äquivalent Präkursor führte zur Bildung von Produktgemischen. Neben dem di- und mononuklearen Komplex wurde freier Ligand beobachtet. Abbildung 123 zeigt die ^{31}P -NMR-Spektren der erhaltenen Produktgemische.

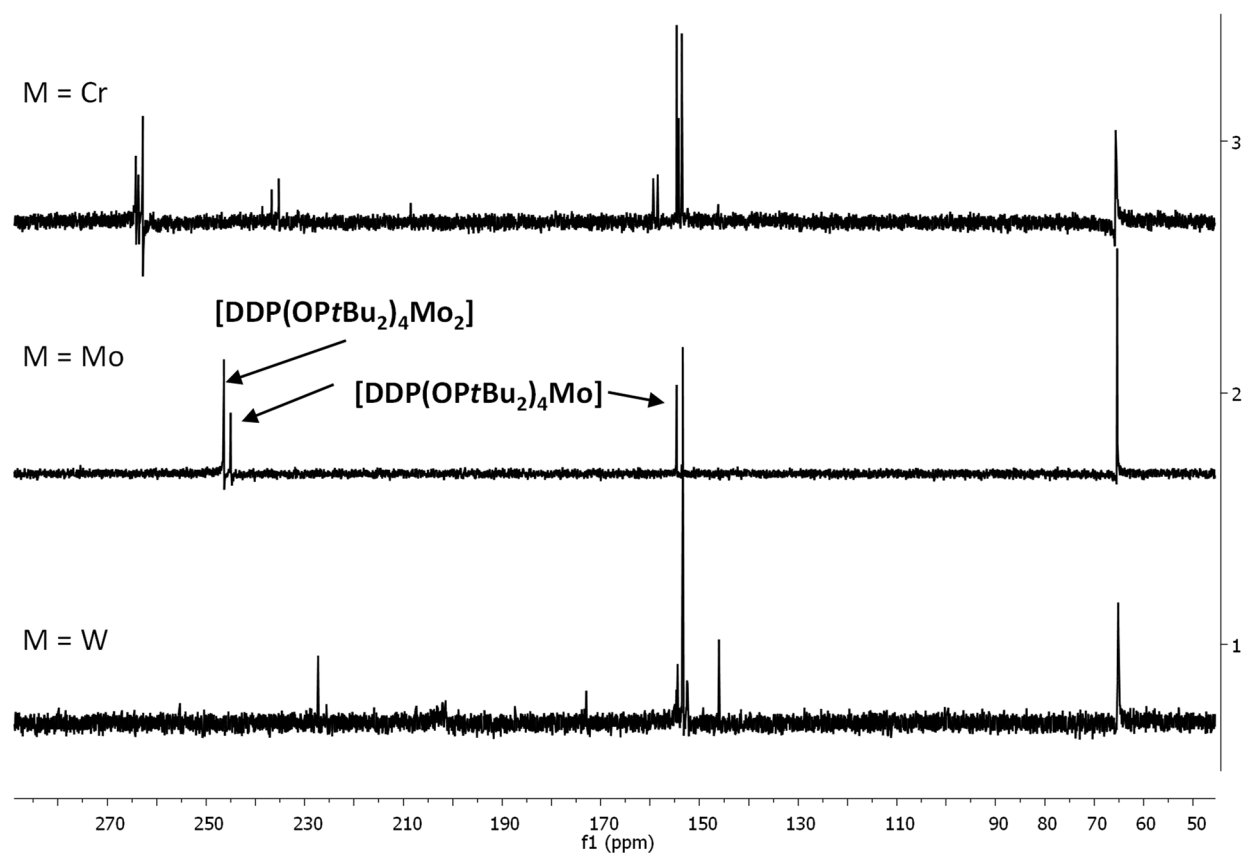


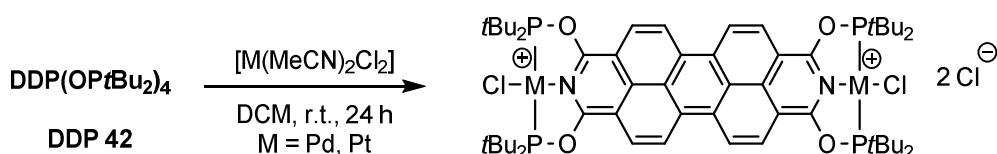
Abbildung 123: ^{31}P -NMR-Spektren der Umsetzung von **DDP 42** mit jeweils einem Äquivalent $[\text{M}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).

Bei der 1:1-Umsetzung zum $[\text{DDP}(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_4\text{Mo}(\text{CO})_3]$ werden zwei Produkte gebildet, die etwa im Verhältnis 1:1 vorliegen und auf Grund der chemischen Verschiebung als Dimolybdän- und Monomolybdän-Komplex identifiziert werden. Die chemische Verschiebung der beiden Phosphorkerne des mononuklearen Komplexes ist mit $\delta = 245.0$ ppm und 154.7 ppm um etwa 1.5 ppm im Vergleich zum dinuklearen Komplex hochfeld- bzw. im Vergleich zum freien Liganden **DDP 42** um 1.5 ppm tieffeldverschoben. Im Falle der Umsetzung mit dem Chrom-Präkursor bilden sich ebenfalls mehrere Produkte, die jedoch nicht identifiziert werden können. Für die Umsetzung mit dem Wolfram-Präkursor wird nur die Bildung eines einzigen Komplexes beobachtet, dessen Phosphoratome die gleiche chemische Verschiebung wie bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten besitzen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine zweifache Komplexierung durch **DDP 42** bevorzugt stattfindet. Die selektive Koordination nur eines Metallzentrums für die Gruppe VI-Metalle konnte bisher nicht erreicht werden und verläuft für den mono-Mo-Komplex am selektivsten.

5.8.2 Komplexe der späten Übergangsmetalle

Mit dem Ziel, die Reaktivität von DDP-Phosphiniten gegenüber späten Übergangsmetallen zu untersuchen, wurde **DDP 42** mit Metallkomplexen der Metalle Palladium, Platin, Rhodium und Iridium umgesetzt.

$[\text{DDP}(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_4\text{M}_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) wurde durch Umsetzung von **DDP 42** mit $[\text{M}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) jeweils als roter Feststoff (in 42% Ausbeute $\text{M} = \text{Pd}$) erhalten (Schema 93). $[\text{DDP}(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_4\text{Pd}_2\text{Cl}_2]$ fällt aus der Reaktionslösung aus und kann durch Waschen mit *n*-Pentan und Toluol sauber isoliert werden. Bei der Aufreinigung des Pt-Komplexes konnten hingegen nicht alle Nebenprodukte entfernt werden.



Schema 93: Synthese von $[\text{DDP}(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_4\text{M}_2\text{Cl}_2]$ mit $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$.

Abbildung 124 zeigt die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren beider Komplexe. Auffällig ist die im Gegensatz zu den Gruppe VI-Metallkomplexen deutliche Tieffeldverschiebung der aromatischen Protonen^a, die auf eine starke Wechselwirkung des aromatischen Gerüsts mit dem Metallzentrum hindeuten. Mit einer chemischen Verschiebung der Phosphorkerne von $\delta = 197.1$ ppm (Pd) und $\delta = 180.4$ ppm (Pt) kommt es in einem geringeren Ausmaß als bei den Gruppe VI-Metallkomplexen ebenfalls zu einer Tieffeldverschiebung relativ zum freien Liganden.

^a **DDP 42**: $\delta(^1\text{H}) = 8.82$ ppm und 8.51 ppm.

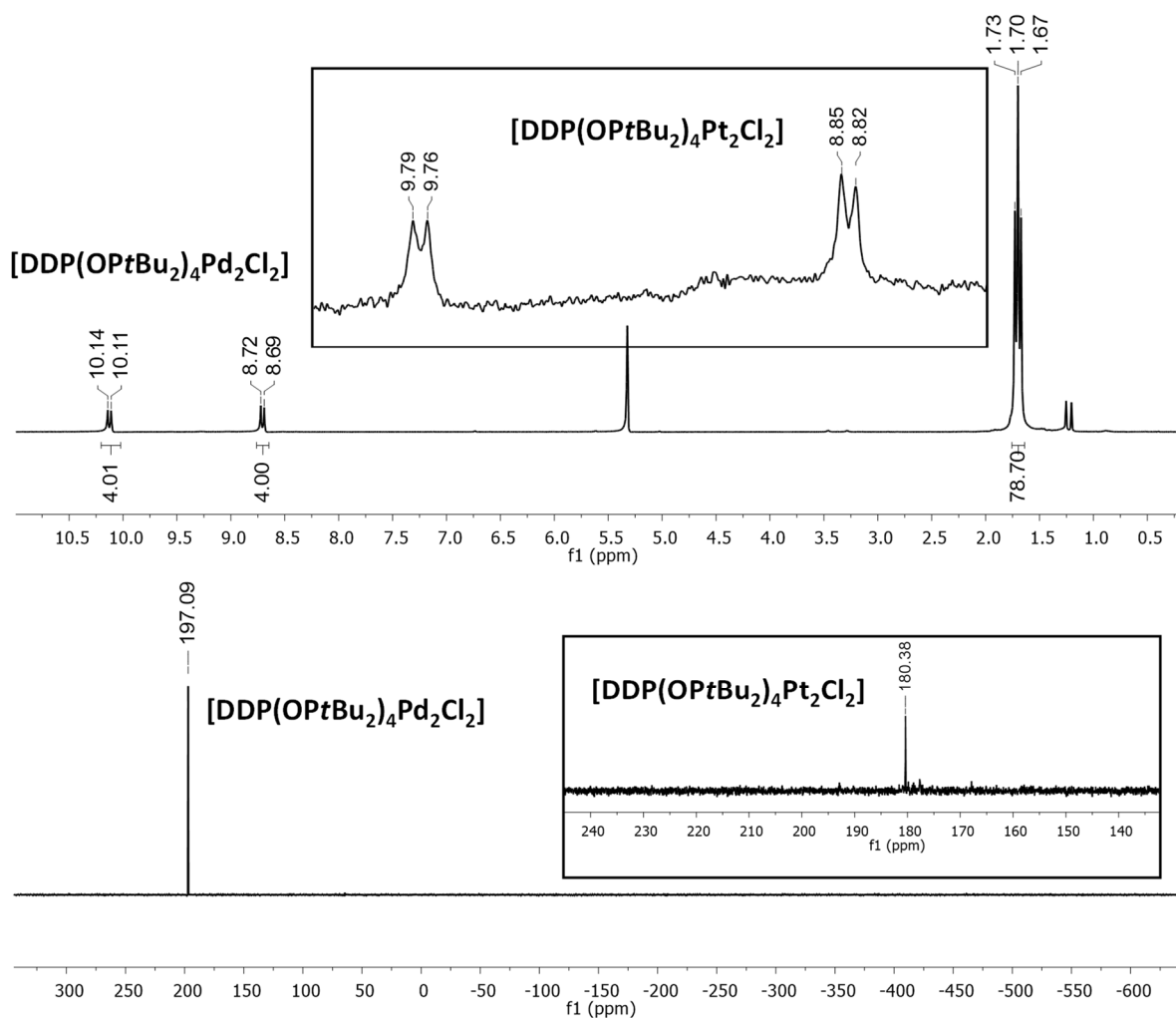
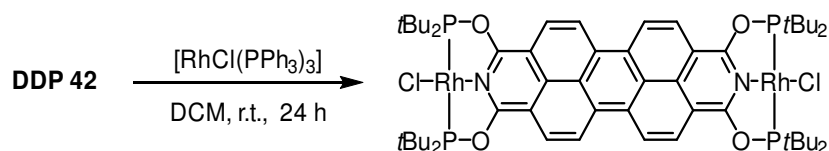


Abbildung 124: ^1H -NMR (CD $_2$ Cl $_2$, 300 MHz, 300 K, oben) und ^{31}P -NMR-Spektren (CD $_2$ Cl $_2$, 101 MHz, 300 K, unten) von [DDP(OPtBu $_2$) $_4$ Pd $_2$ Cl $_2$] und [DDP(OPtBu $_2$) $_4$ Pt $_2$ Cl $_2$] (inset).

Die Umsetzung von **DDP 42** mit dem WILKINSON-Katalysator führte zur Bildung des vergleichsweise stabilen Rh-Komplexes [DDP(OPtBu $_2$) $_4$ Rh $_2$ Cl $_2$] (Schema 94), der mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert und APCI(+)-HRMS detektiert wurde. Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 125) zeigt ein Dublett-signal, das aus der Phosphor-Rhodium-Kopplung resultiert und eine Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P-Rh}} = 150.2$ Hz aufweist.



Schema 94: Synthese von [DDP(OPtBu $_2$) $_4$ Rh $_2$ Cl $_2$].

Die chemische Verschiebung der aromatischen Protonen des Rh-Komplexes im ^1H -NMR-Spektrum unterscheidet sich mit $\delta = 8.87$ ppm und 8.38 ppm nur unwesentlich von der des freien Liganden und deutet auf eine geringe Wechselwirkung des aromatischen Systems mit dem Metallzentrum hin.

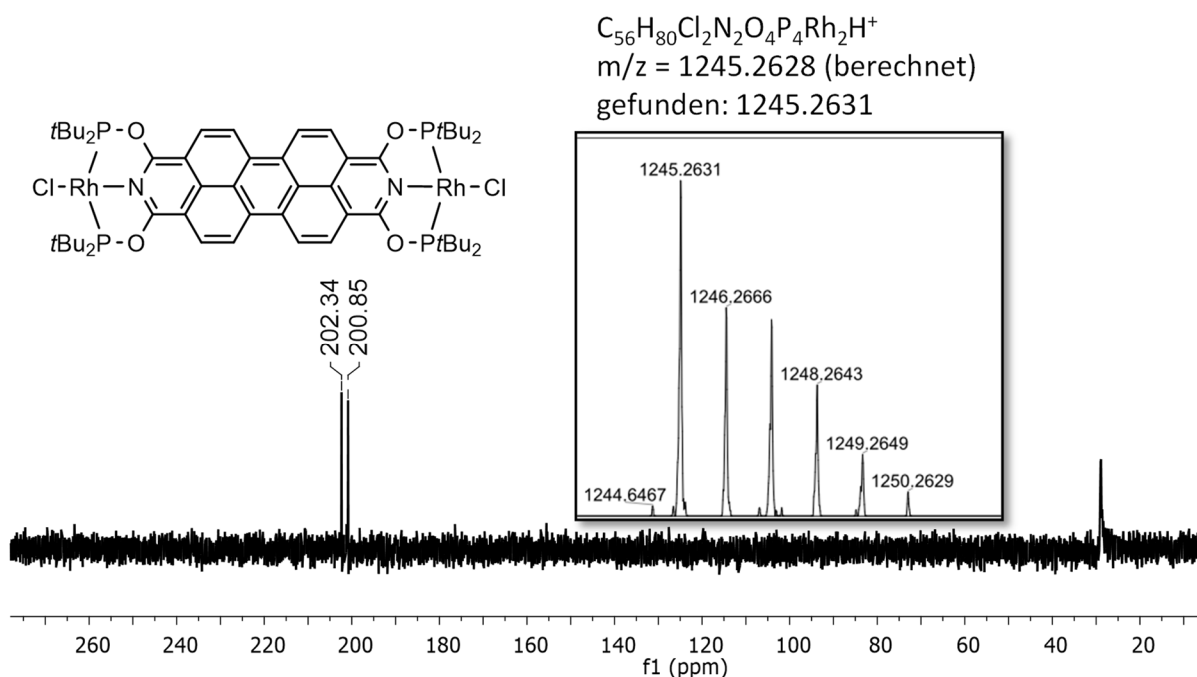
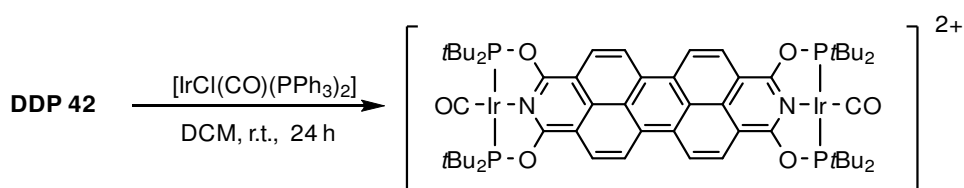


Abbildung 125: ^{31}P -NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 101 MHz, 300 K) und APCI(+)-HR-Massenspektrum von $[DDP(OPtBu_2)_4Rh_2Cl_2]$.

Der Umsatz von **DDP 42** mit dem VASKAS-Komplex $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ (Schema 95) führt nicht wie im Fall von $[DDP(OPtBu_2)_4Rh_2Cl_2]$ zur Bildung eines Iridium-Chlorido-Komplexes, sondern zur Bildung eines dikationischen Carbonyl-Komplexes, wie mit Hilfe von Einkristallstrukturmessungen festgestellt wurde. Die Verdrängung des Chlorids wird durch einen starken σ -Donorcharakter des DDPs erklärt, so dass ein schwächerer σ -Donorligand durch einen stärkeren verdrängt wird (*trans*-Effekt). Das IR-Spektrum des Komplexes weist intensive CO-Schwingungsbanden bei $\tilde{\nu}_{CO} = 1992\text{ cm}^{-1}$, 2021 cm^{-1} und 2078 cm^{-1} auf, die im Vergleich zum VASKAS-Komplex mit 1953 cm^{-1} deutlich energieärmer sind,^[58] da durch den elektronenschiebenden Charakter des DDPs infolge der π -Rückbindung eine Abnahme der CO-Bindungsordnung stattfindet.



Schema 95: Umsetzung von **DDP 42** mit $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$.

Die Kristallstruktur von $[DDP(OPtBu_2)_4Ir_2(CO)_2]^{2+}$ enthält ein $[IrCl_3L_n]^{2-}$ -Dianion, welches bei der Zersetzung des reinen Komplexes entstanden ist und dessen neutraler Ligand L auf Grund von Fehlordnungen nicht eindeutig beschrieben werden kann. Dies führt dazu, dass die Kristallstruktur nicht vollständig gelöst werden kann. Die Beschreibung des kationischen Komplexes mit dem **DDP 42**-Liganden gelingt jedoch, da eine ausreichende Qualität des Datensatzes vorhanden ist (Abbildung 126).

Die Bindungslängen und Bindungswinkel des planaren Komplexes liegen im Rahmen dessen, was für bekannte Pyridin-basierte PONOP-Ir-Komplexe berichtet wurde.^[317-319]

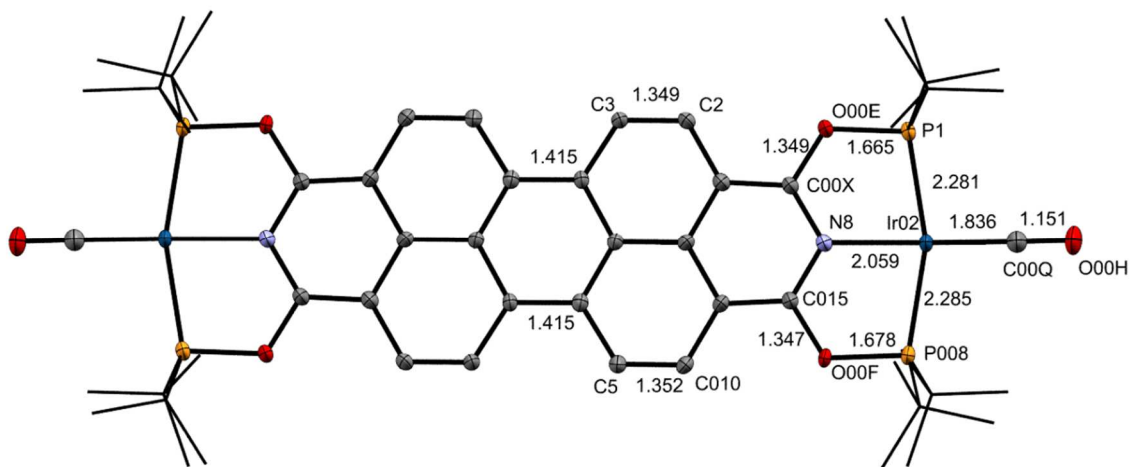


Abbildung 126: Kristallstruktur des Kations $[\text{DDP}(\text{OPtBu}_2)_4\text{Ir}_2(\text{CO})_2]^{2+}$ mit ausgewählten Bindungslängen. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und das $[\text{IrCl}_3\text{L}^n]^{2-}$ -Anion werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angezeigt. Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Der Einfluss der Metallzentren am Liganden spiegelt sich auch in den optischen Eigenschaften der Komplexe wieder. Die Gruppe VI-Metallkomplexe sind nicht fluoreszierende Farbstoffe. Die Ursache des Fluoreszenzquenchings und mögliche Relaxationspfade des angeregten Zustandes sind bisher nicht geklärt. Die Absorptionsspektren des Cr- und Mo-Komplexes in DCM sind deckungsgleich und besitzen ein Maximum bei 488 nm, das relativ zum freien Liganden um 10 nm hypsochrom verschoben ist (Abbildung 127). Die Palladium-Komplexierung führt zu einer stärkeren hypsochromen Verschiebung von $\lambda_{\text{abs}} = 475$ nm. Der Palladium-Komplex leuchtet schwach und besitzt ein Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{em}} = 531$ nm.

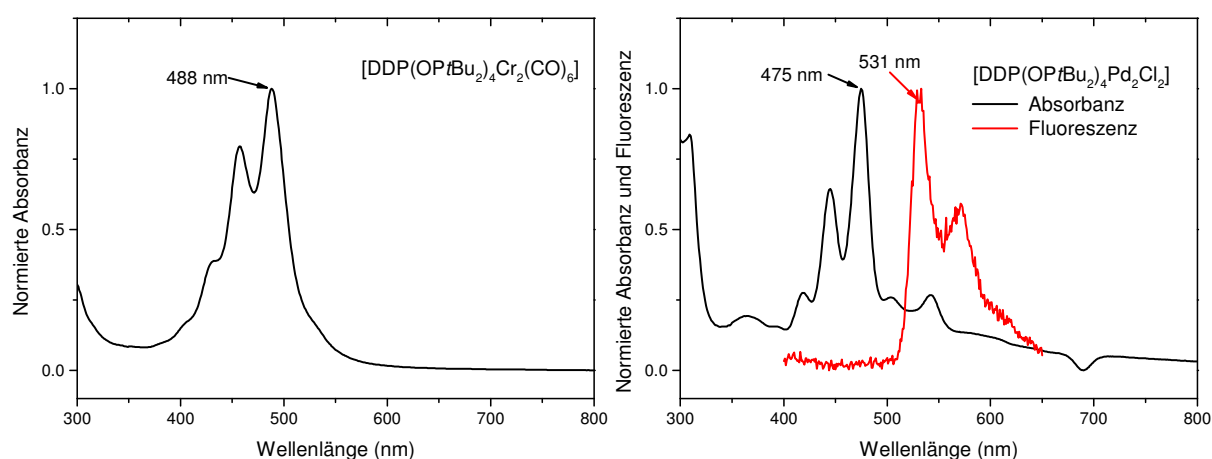


Abbildung 127: Absorptionsspektrum von $[\text{DDP}(\text{OPtBu}_2)_4\text{Cr}_2(\text{CO})_6]$ (links) und Absorptions- und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm) von $[\text{DDP}(\text{OPtBu}_2)_4\text{Pd}_2\text{Cl}_2]$ (rechts) in DCM.

Als Grund einer beobachteten Fluoreszenz trotz zwei direkt gebundener späten Übergangsmetalle am aromatischen Kern wird eine schwache Wechselwirkung des Pd mit den Grenzorbitalen des DDPs

vermutet, die durch einen Knotenpunkt im HOMO und LUMO der DDPs verursacht wird. Diese Beobachtung deckt sich mit einer bei PDI-Pd-Komplexen beschriebenen Fluoreszenz.^[320]

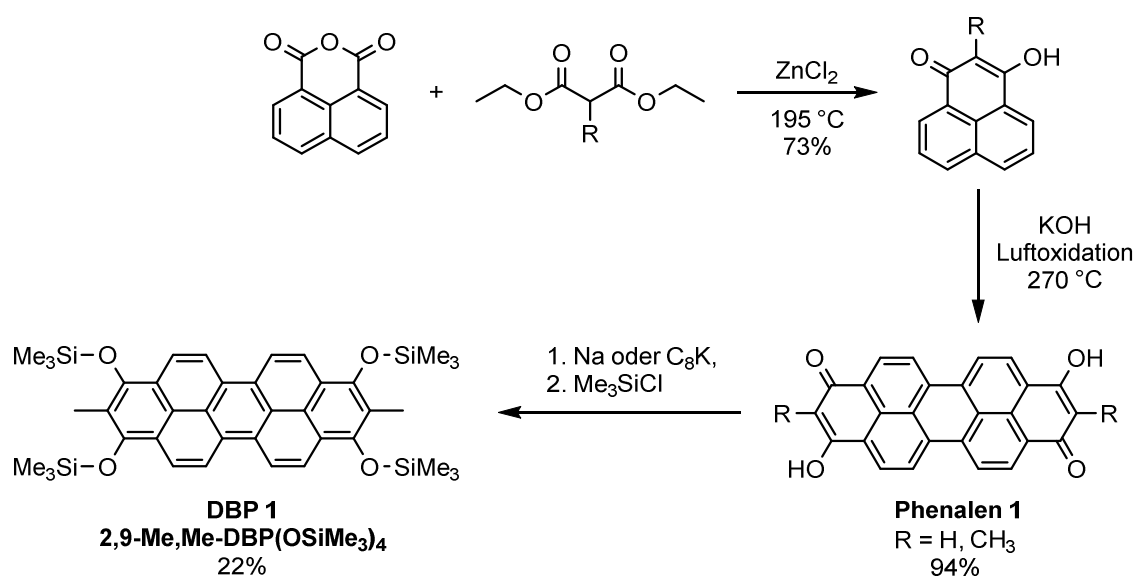
Insgesamt konnte gezeigt werden, dass DDP-Phosphinite als tridentate Chelatliganden zur zweifachen Koordination von Metallen der Gruppe VI und der späten Übergangsmetallen geeignet sind. Je nach Wahl des Metalls werden die optischen Eigenschaften des freien Liganden unterschiedlich stark beeinflusst.

5.9 Dibenzoperylene

5.9.1 Synthese von Dibenzoperylenen

Dibenzoperylene (DBP) stehen im Fokus der Forschung als potentielle *singlet fission*-Materialien, die im optimalen Fall unter Aufspaltung von angeregten Singulett-Zuständen in zwei Triplett-Zustände zu einer Verdoppelung der nutzbaren Exzitonen führen.^[92-93, 102] Bisher ist kein einfacher Zugang zu funktionalisierten Dibenzoperylenen bekannt. In dieser Arbeit wird analog zu Diazadibenzoperylenen eine Synthese von Dibenzoperylenen für weiterführende systematische Funktionalisierungen vorgestellt.

Während für die Darstellung von DDPs mit PTCDI ein kommerziell erwerbliches Edukt zur Verfügung steht, muss das entsprechende Edukt für die Synthese von DBPs in einer zweistufigen Synthese aus Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid hergestellt werden (Schema 96). Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, das aromatische Gerüst bereits zu Beginn der Synthese zu modifizieren. Durch Verwendung von 2-substituierter Malonsäurediester können funktionellen Gruppen in 2- und 9-Position am DDP eingeführt werden. Die dreistufige Synthese von 1,3,8,10-Tetrakis(trisilyloxy)-2,9-dimethyldibenzoperylen (**DBP 1**) erfolgte im abschließenden Schritt durch Reduktion von 3,10-Dihydroxy-2,9-dimethyl-1,8-dion-dibenzoperylen^[321] und Silylierung analog zur Synthese von **DDP 1**. Sowohl eine Reduktion mit Natrium in Diglyme als auch eine Reduktion mit C₈K in THF führten erstmalig zur Bildung von **DBP 1** in 22% Ausbeute.



Schema 96: Synthese von **DBP 1** durch Dehydrodimerisierung von 1-Oxophenalen und anschließende Reduktion.

Erste Versuche zur Synthese von 2,9-H,H-DPB(OSiMe₃)₄ führten im Silylierungsschritt zu keiner selektiven Bildung von Produkt, wie anhand von ¹H-NMR-Spektren nachgewiesen wurde. Zwar konnte

massenspektrometrisch kein Produkt nachgewiesen werden, jedoch zeigten die ^1H -NMR-Spektren zwei Dublettsignale, die im Vergleich mit **DBP 1** den aromatischen Protonen von 2,9-H,H-DPB(OSiMe₃)₄ zugeordnet werden können. Als Grund für die geringe Selektivität der Reaktion wird eine Silylierung an den nukleophilen 2- und 9-Positionen vermutet. Durch eine Schützung der 2- und 9-Position durch Methylgruppen wird eine selektive Silylierung zum **DBP 1** erreicht. Abbildung 128 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des vollständig charakterisierten Produkts. Verglichen zu **DDP 1** sind die Signale der aromatischen Protonen deutlich tieffeldverschoben.

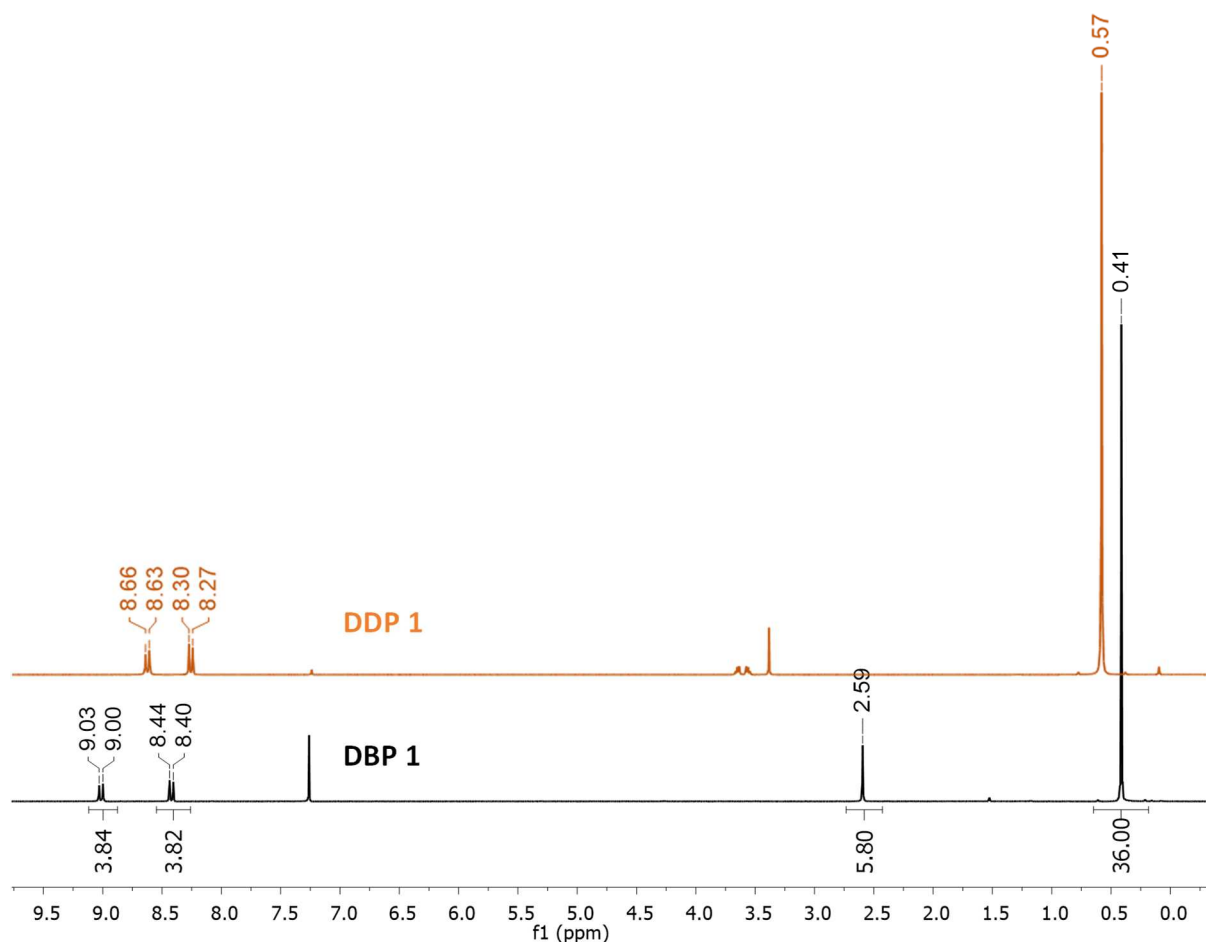


Abbildung 128: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) von **DBP 1** und **DDP 1** als Referenz.

Die Struktur von **DBP 1** konnte kristallographisch bestimmt werden (Abbildung 129). Die Bindungslängen des aromatischen Perylengerüsts unterscheiden sich nur unwesentlich von denen von **DDP 1**. Der besonders kurze intramolekulare Abstand von 3.33 Å wird von Silylgruppen begünstigt, die aus der Molekülebene herausragen und eine dichte Stapelung der Moleküle erlauben. Während bei **DDP 1** und **DDP 3** die Silylgruppen mit dem aromatischen System fast eine Ebene bilden, sind sie für **DBP 1** um 46° und 55° abgewinkelt, so dass der Abstand zur Methylgruppe maximiert wird.

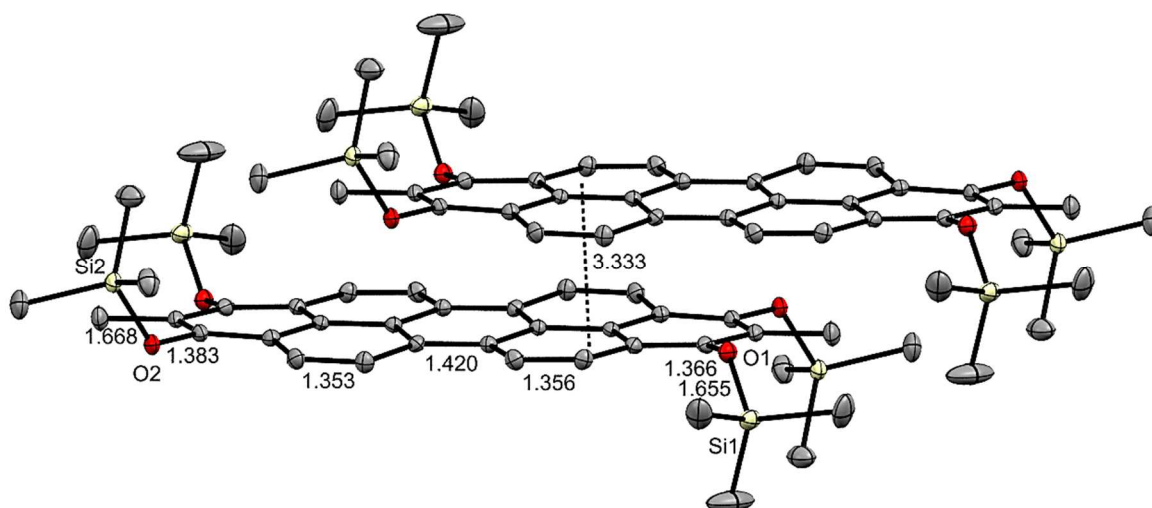
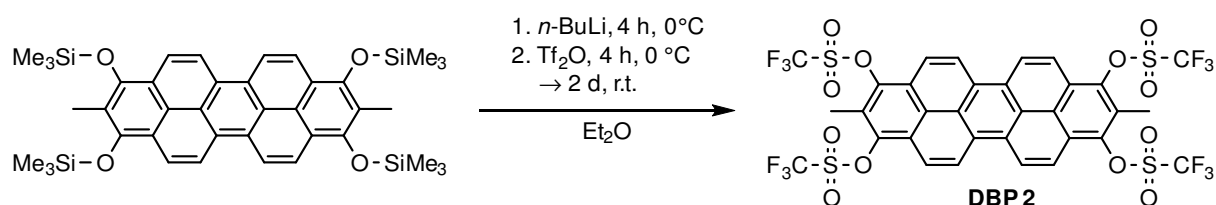


Abbildung 129: Molekülstruktur von **DBP 1**. Alle Abstände sind in Å angegeben.

Analog zu **DDP 1** stellen die DBP-Silylether nur den ersten Schritt zur Funktionalisierung von DBPs dar. Um weiterführende Funktionalisierungen zu ermöglichen, wurde deshalb die Synthese von 1,3,8,10-Tetratriflyl-2,9-dimethyldibenzoperylen (**DBP 2**) unternommen. Die Synthese und Isolierung stellten sich als Herausforderung dar, da **DBP 2** eine zumindest in Lösung lichtempfindliche Verbindung ist. Unter Ausschluss von Licht ist **DBP 2** ohne Zersetzung in DCM beständig. Die erfolgreiche Synthese von **DBP 2** gelang schließlich unter Lichtausschluss. Schema 97 zeigt die Synthese von **DBP 2** und Abbildung 130 das ^1H -NMR-Spektrum mit den, anders als bei **DBP 1**, im Vergleich zu **DDP 8** hochfeldverschobenen Signalen der aromatischen Protonen. Die Umsetzung in DCM in Gegenwart von Pyridin oder DMAP führt ebenfalls zur Bildung von Produkt.



Schema 97: Synthese von **DBP 2**.

Wird **DBP 2** säulenchromatographisch gereinigt, führt das zum Verlust des größten Teils des Produkts unter Bildung eines blauen Feststoffs auf Kieselgel. Deshalb wird für weitere Kreuzkupplungsreaktionen eine direkte Umsetzung von **DBP 2** ohne weitere Aufreinigung empfohlen.

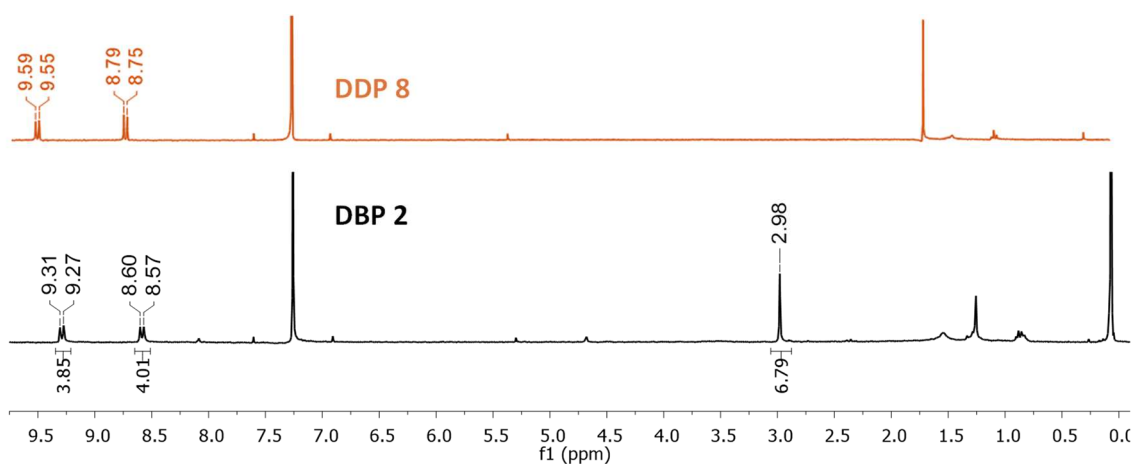


Abbildung 130: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) von **DBP 2** und **DDP 8** als Referenz.

5.9.2 Optische und elektronische Eigenschaften *alpha*-substituierter DBPs

Mit einem Absorptionsmaximum von 479 nm ist das Absorptionsmaximum um 11 nm und das Emissionsmaximum um 20 nm energieärmer als beim verwandten $\text{DDP}(\text{OSiMe}_3)_4$ (**DDP 1**). Abbildung 131 zeigt diese für **DBP 1** in DCM. Die sehr geringe STOKES-Verschiebung von nur 9 nm ist halb so groß wie bei **DDP 1** und macht **DBP 1** zu einem idealen Kandidaten für Fluoreszenzfarbstoff-Anwendungen. Auffällig für **DBP 1** ist eine zweite strukturierte Absorptionsbande bei 340 nm, die durch Vergleich mit Tetraazaperopyrenen dem $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ Übergang zugeordnet wird.^[130] **DBP 1** zersetzt sich allerdings ähnlich wie **DDP 1** an Luft langsam zu einem violetten Feststoff.

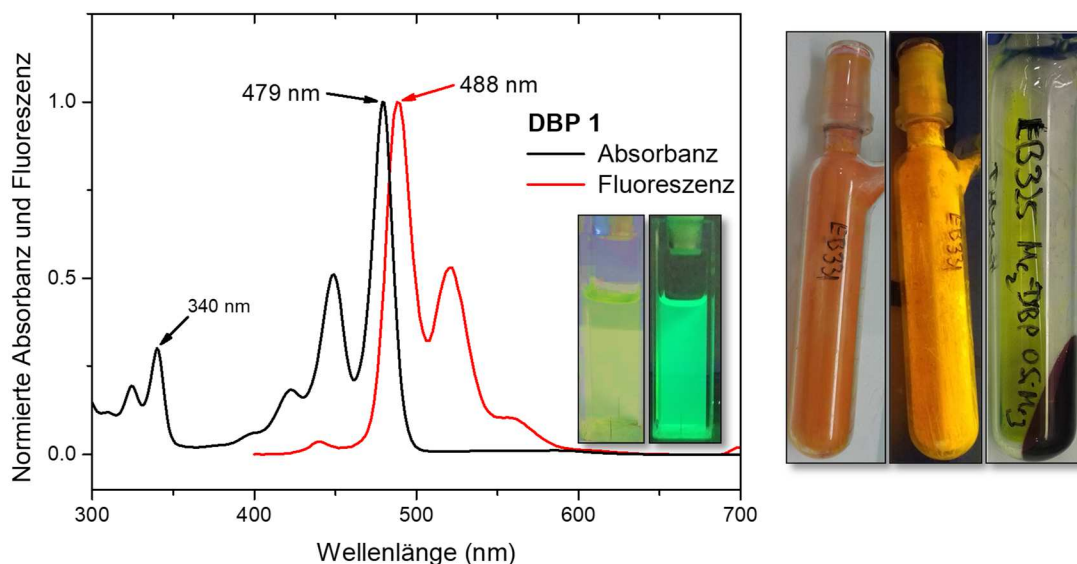


Abbildung 131: Absorptions- und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) von **DBP 1** in DCM mit Bildern der vermessenen Proben unter Umgebungslicht und UV-Licht (366 nm, links). **DBP 1** als Feststoff unter Umgebungslicht, unter UV-Licht (366 nm) und gelöst als grüne Lösung mit violettem Zersetzungsprodukt (rechts).

DBP 2 besitzt in DCM ein Absorptionsmaximum von 457 nm, ein Emissionsmaximum von 466 nm und eine geringe STOKES-Verschiebung von ebenfalls 9 nm, die die Rigidität des molekularen Gerüsts

widerspiegelt. **DBP 2** besitzt im Vergleich zum unsubstituierten Peropyren ein um 13 nm bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum.^[93, 102] Die in Lösung gelbe Verbindung zeichnet sich unter UV-Licht durch eine intensive blaue Fluoreszenz aus (Abbildung 132). **DBP 2** zersetzt sich in Lösung unter Lichteinfluss innerhalb einiger Minuten zu einer violetten Lösung. Unter Ausschluss von Licht ist es in trockenem und sauerstofffreiem DCM mehrere Tage zersetzungsfrei lagerbar. Das Zersetzungsprodukt wurde spektroskopisch charakterisiert und zeigt ein um etwa 150 nm bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum bei 595 nm und ein Emissionsmaximum von 624 nm.

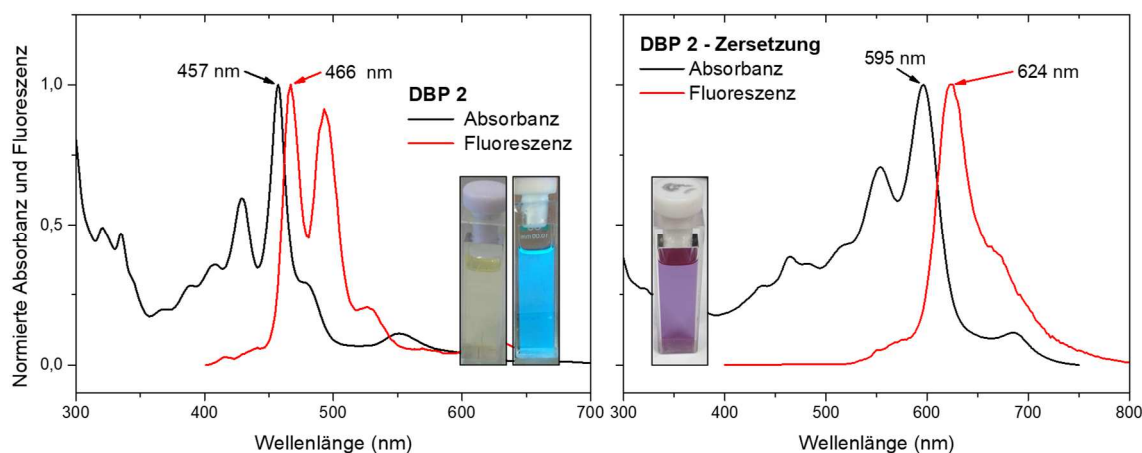


Abbildung 132: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **DBP 2** ($\lambda_{\text{ex}} = 350$) und des Zersetzungsprodukts ($\lambda_{\text{ex}} = 550$ nm, rechts) in DCM.

Die photochemische Bildung des Zersetzungsprodukts findet auf einer Minutenskala statt. Durch wiederholtes Belichten mit Umgebungslicht und anschließender Messung der Absorption wurde der zeitliche Verlauf der Zersetzung beobachtet. Abbildung 134 zeigt eine Reihe von Absorptionsspektren nach unterschiedlichen Belichtungszeiten. Zu erkennen sind die Abnahme von $\lambda_{\text{abs}} = 457$ nm von **DBP 2** und die Zunahme einer Bande bei 595 nm mit einer ausgeprägten vibronischen Progression. Die deutliche Strukturierung der Absorption des Zersetzungsprodukts und die in mehreren MS-Spektren beobachtete Bildung eines einzigen Signals sprechen für die selektive Bildung einer neuen Verbindung. Die eindeutige Identifizierung des Zersetzungsprodukts steht noch aus. Massenspektrometrisch wurden jedoch bei jeder Messung Signale bei $m/z = 548.0521$ und $m/z = 680.0030$ beobachtet, die den jeweiligen de-triflylierten Fragmenten $[M - 2 \text{SO}_2\text{CF}_3]^+$ und $[M - 3 \text{SO}_2\text{CF}_3 + \text{H}]^+$ zugeordnet werden. Zusätzlich wird die Bildung eines einfach chlorierten Fragments in DCM beobachtet (Abbildung 133).

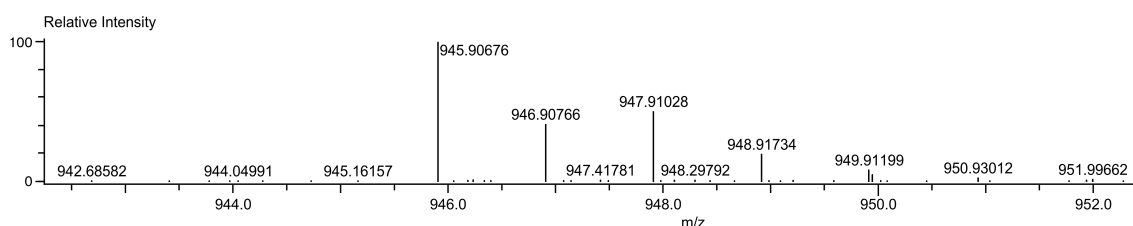


Abbildung 133: FD(+)-HRMS-Spektrum des Zersetzungsproduktes von **DBP 2** in DCM. Das beobachtete Isotopenmuster deutet auf die Bildung eines Mono-Chlor-DBPs hin.

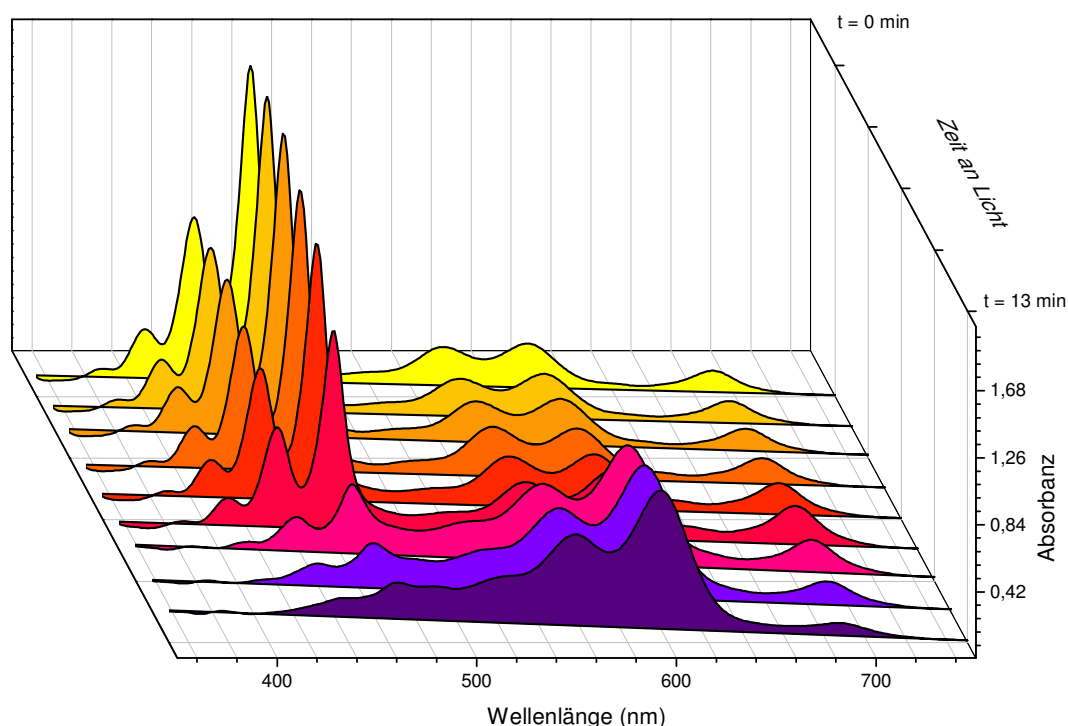


Abbildung 134: Zeitabhängige Absorptionsspektren von **DBP 2** in DCM, die eine Zersetzung von **DBP 2** zeigen.

Abbildung 135 zeigt die berechneten Grenzorbitale (def2-TZVPP/PBE0) von **DBP 1** und **DBP 2** und die zugehörigen Energien. Die MOs für beide DBPs zeigen für das HOMO einen bindenden Charakter der Naphthalin-verbrückenden C-C-Bindung und einen antibindenden Charakter für das LUMO. Bemerkenswert sind die Knotenpunkte an den Kohlenstoffatomen in 2- und 9-Position, die so auch an den Stickstoffatomen von PDIs vorliegen. UCHIDA *et al.* konnten an einer Reihe von vier 2,9-alkylsubstituierten DBPs zeigen, dass Substituenten an diesen Positionen nur einen geringen elektronischen Einfluss auf das aromatische Gerüst ausüben.^[102] Die berechneten Grenzorbitalenergien von **DBP 1** fast identisch zu **DDP 1**, während die Grenzorbitale von **DBP 2** verglichen zu **DDP 8** um etwa 0.3 eV höher liegen. Daraus folgt, dass die Einführung von Stickstoffatomen in 2,9-Diazadibenzoperylenen zu elektronenärmeren Verbindungen im Vergleich zu DBPs führt. TD-DFT-Rechnungen zeigen, dass die Anregung für **DBP 1** im Wesentlichen aus einem HOMO → LUMO-Übergang resultiert, während für **DBP 2** der HOMO–1 → LUMO+1-Übergang mit 7% beteiligt ist. In beiden Fällen sind diese mit einem $\pi\pi^*$ -Übergang verbunden.

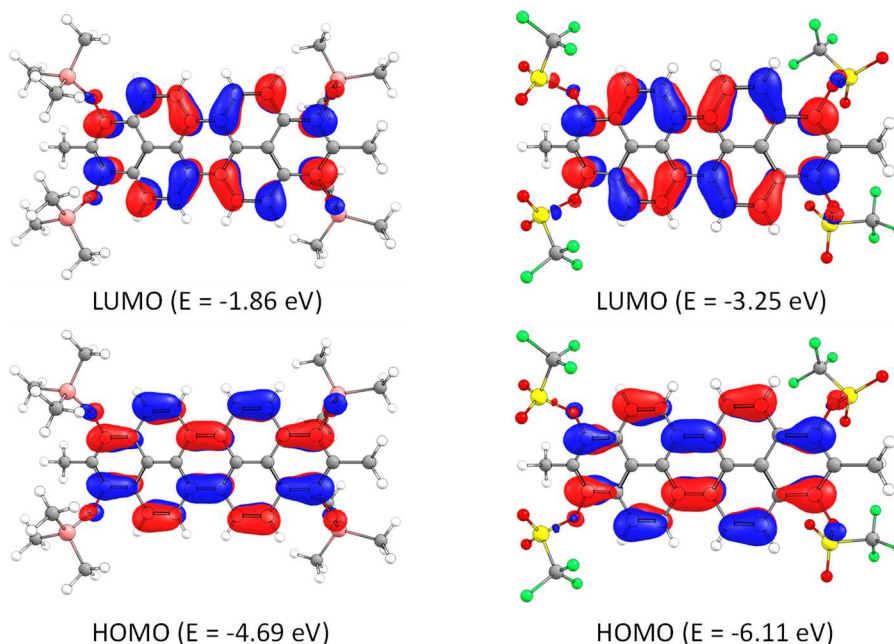
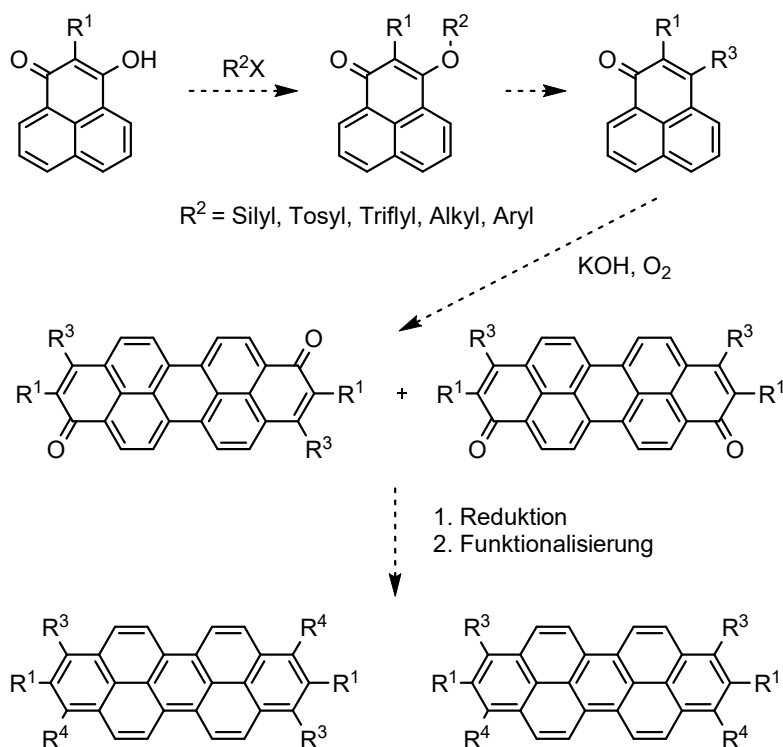


Abbildung 135: Mittels DFT-Rechnungen (def2-TZVPP/PBE0) berechnete Grenzorbitale von **DBP 1** und **DBP 2** und ihre berechneten Energien. Die berechnete Energiedifferenz (LUMO-HOMO) beträgt für **DBP 1** 2.83 eV und für **DBP 2** 2.86 eV.

Durch die Synthese und Charakterisierung von **DBP 1** und **DBP 2** wurde erstmalig ein Zugang zu Dibenzoperylenen eröffnet, der eine voneinander unabhängige Funktionalisierung in den Positionen 2 und 9 sowie 1, 3, 8 und 10 zulässt und dadurch das Tunen der optischen und elektronischen Eigenschaften von DBPs ermöglicht. Mit **DBP 2** steht ein wertvolles Edukt zur Verfügung, das durch eine Vielzahl einstufiger Modifikationen den Zugang zu funktionellen Dibenzoperylenen und ein *screening* ihrer Eigenschaften ermöglicht, wie es bereits am Beispiel der DDPs gezeigt wurde.

5.9.3 Ausblick: Unsymmetrisch substituierte Dibenzoperylene

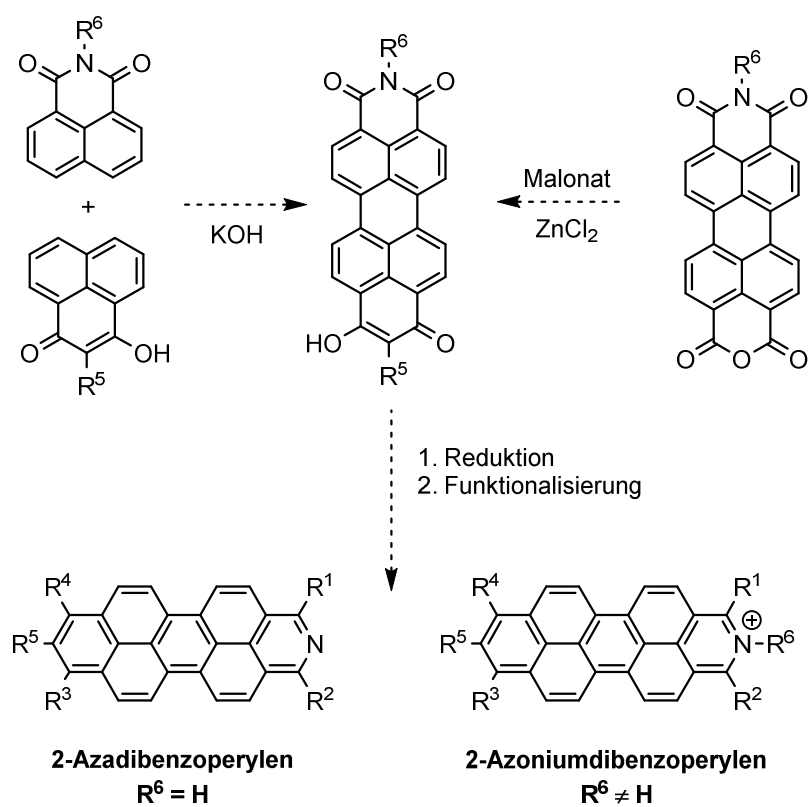
Die Synthese unsymmetrisch substituierter Dibenzoperylene erlaubt das Tuning von Eigenschaften und die Darstellung von Molekülen mit *push-pull*-Charakter. Um dieses Ziel zu erreichen, wird zunächst eine einseitige Funktionalisierung der Phenalen-Präkursoren, deren anschließende Dehydromerisierung, Reduktion und zweifache Funktionalisierung vorgeschlagen. Die Funktionalisierung von Phenalen-Präkursoren ist vielseitig möglich, da die Hydroxyfunktion ausreichend nukleophil ist, um in Gegenwart einer Hilfsbase mit *para*-Toluolsulfonsäurechlorid zum entsprechenden Tosylat zu reagieren. Somit könnte eine Folgefunktionalisierung durch Kreuzkupplungsreaktionen ermöglicht werden, die auf diesem Weg können sowohl *cis*- als auch *trans*-funktionalisierte Dibenzoperylene zugänglich macht (Schema 98).



Schema 98: Vorgeschlagene Synthese für unsymmetrische Dibenzoperylene.

5.9.4 Ausblick: 2-Azadibenzo- und 2-Azoniumdibenzoperylene

Die Synthese von unsymmetrischen 2-Azadibenzoperylenen und der kationischen 2-Azoniumdibenzoperylene könnte den Zugang zu einem neuen aromatischen Gerüst mit einem intrinsischen Dipolmoment erlauben. Die Synthese dieser Moleküle könnte auf zwei potentiellen Wegen erfolgen. Als eine Methode wird die oxidative Dimerisierung in einer KOH-Schmelze ausgehend von Naphthalinmonoimid und einem Phenalen und anschließender Reduktion und Funktionalisierung vorgeschlagen (Schema 99). Die Herausforderung bei dieser Methode liegt in der Aufreinigung und Abtrennung unerwünschter Dimerisierungsprodukte. Als zweiter synthetischer Zugang wird die Umsetzung von Perylenimidanhydriden mit entsprechenden Malonsäurediestern und einer anschließenden Reduktion und Funktionalisierung vorgeschlagen. Diese Methode erfordert zunächst die Synthese der unsymmetrischen Perylenimidanhydride und die selektive Umsetzung der Anhydridfunktion, zwei literaturbekannte Synthesen.^[322]



Schema 99: Vorgeschlagene Synthesen neuartiger 2-Azadibenzoperylen und 2-Azoniumdibenzoperylen.

6 Zusammenfassung

Die übergeordnete Zielsetzung dieser Arbeit, die im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB 1083 durchgeführt wurde, besteht in der Synthese und Charakterisierung von Perylendiimiden (PDI) und Perylen-basierten heteropolyaromatischen Kohlenwasserstoffen für optoelektronische und photophysikalische Untersuchungen an Grenzflächen.

Zu Beginn wurde die während der Masterarbeit begonnene Kooperation (AG CHATTERJEE) zur Untersuchung des photoinduzierten Elektronentransfers (PET) in **Perylendihydraziden (PDH 1 - PDH 3)** abgeschlossen. PET wird bei PDHs im elektronisch angeregten Zustand ($\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}$) durch einen Elektronentransfer aus einem nicht aromatischen HOMO am Amin-Donor in das einfach besetzte $\text{HOMO}-1$ mit π -Charakter am Perylenkern verursacht und verhindert eine strahlende Relaxation des S_1 -Zustands, so dass PDHs Fluoreszenzquantenausbeuten von unter 1% besitzen. Als Referenz wurden Donor-Akzeptor-PDIs mit systematisch variierten Alkyl-Spacern (**PDI 1 - PDI 4**) hergestellt. Während Absorptions- und Fluoreszenzspektren aller PDHs und PDIs deckungsgleich sind (Abbildung 136), steigt die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{PL} kontinuierlich mit zunehmenden Donor-Akzeptor-Abstand von **PDI 1** ($\Phi_{\text{PL}} = 0.5\%$), über **PDI 2** ($\Phi_{\text{PL}} = 5.4\%$), **PDI 3** ($\Phi_{\text{PL}} = 6.1\%$) und **PDI 4** ($\Phi_{\text{PL}} = 64\%$).

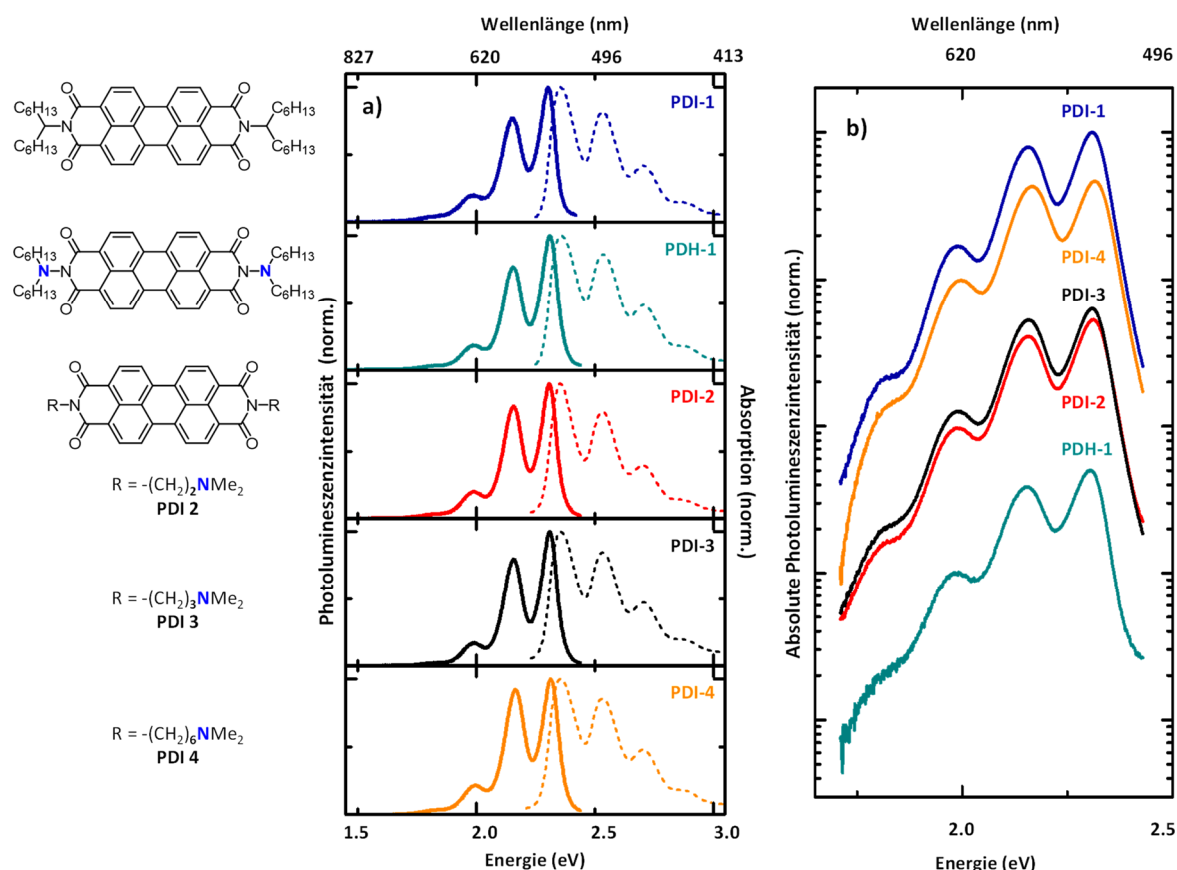


Abbildung 136: (a) Normalisierte Absorptions- (gestrichelt) und Photolumineszenz-Spektren von **PDI 1 - PDI 4** und **PDH 1** in CHCl_3 . (b) Absolute Photolumineszenz dieser Proben auf einer logarithmischen Skala in CHCl_3 .

Eine Protonierung oder Methylierung der Amin-Donorfunktionen führt zu einer energetischen Absenkung des Donor-MOs und dadurch zu einer Wiederherstellung der Fluoreszenz. Abbildung 137 zeigt schematisch den PET an **PDH 2** und die Wiederherstellung der Emission am protonierten **H₂PDH 2**. Die Energien der beteiligten Grenzorbitale wurden mittels DFT-Rechnungen bestimmt (M. BARTLETT, AG SUNDERMEYER).

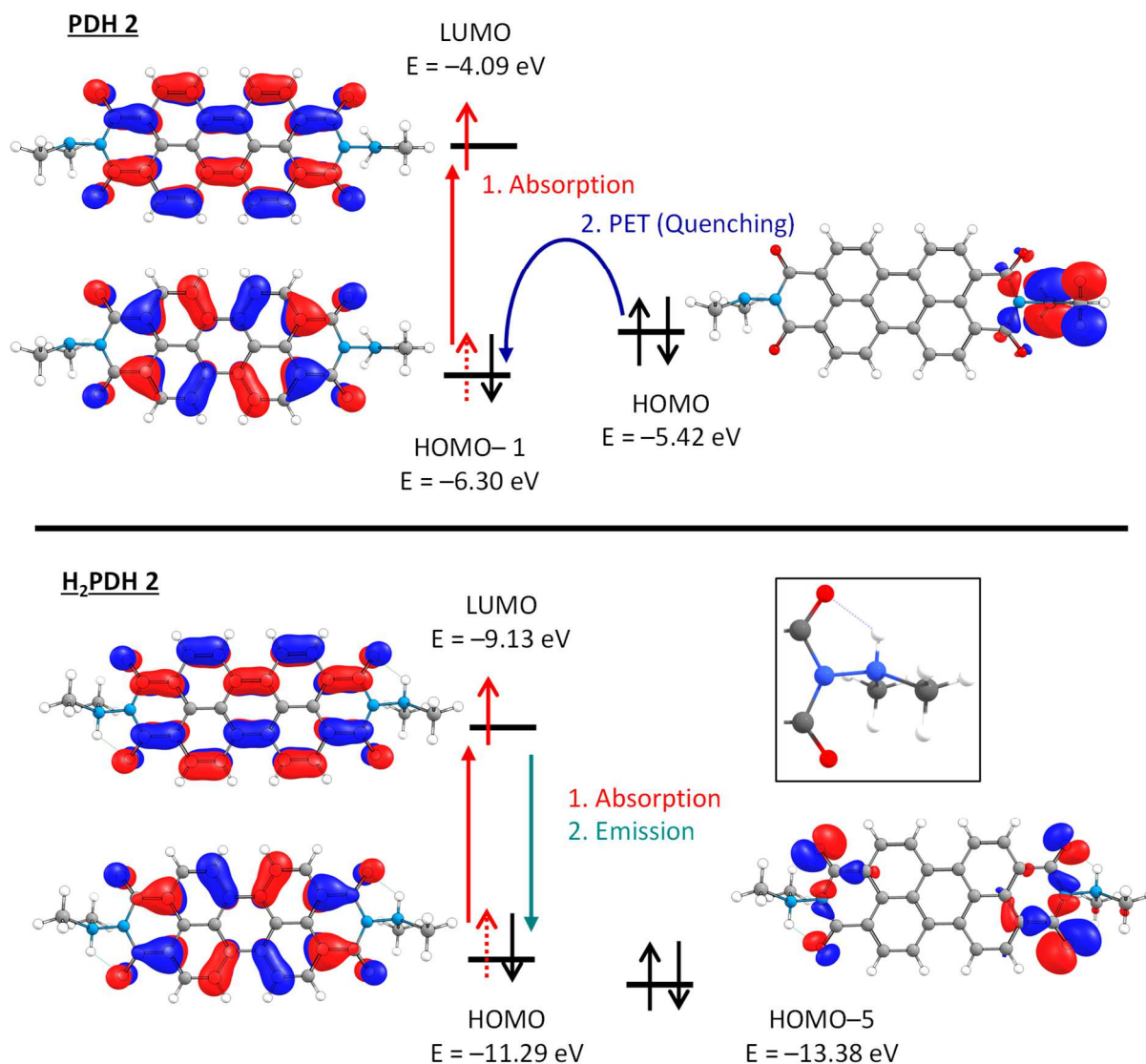


Abbildung 137: MO-Energieniveau-Diagramm des angeregten S_1 -Zustandes (B3LYP/6-31G*) von **PDH 2** und **H₂PDH 2**. Gezeigt wird der Einfluss der Protonierung auf das MO des Amin-Donors und seine Absenkung unter das Niveau des π -Orbitals des Perylenkerns. Dadurch findet eine Emission statt und Fluoreszenzauslöschung durch PET wird verhindert.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie (R. DÖRING, AG CHATTERJEE) offenbart unerwartete, nicht-monoexponentielle Zerfallsprozesse des emittierenden Zustandes. Diese lassen auf bisher unbekannte Niveaus schließen, die an der Population des angeregten S_1 -Zustandes beteiligt sind. Eine Beteiligung von Triplett-Zuständen wurde auf Grund der Messung niedriger Singulett-Sauerstoff-Quantenausbeuten ausgeschlossen.

Nach Abschluss der Untersuchung des PET in PDHs wurden neue Wege zur chemischen Funktionalisierung symmetrischer Perylene zu unterschiedlich substituierten **AB-Typ Perylenen** untersucht. Das Hauptaugenmerk lag auf den bisher selten modifizierten Carbonylfunktionen. Zum einen sollten Ankergruppen eingeführt werden, um Modellsysteme für die Untersuchung an Grenzflächen zu erhalten, zum anderen sollte eine neue Funktionalisierungsmöglichkeit für Perylene entwickelt werden, um die optischen und elektronischen Eigenschaften von Perylenen gezielt zu beeinflussen.

Durch Reduktion mit den Standard-Hydrierungsmitteln (LiAlH_4 , NaBH_4 , BH_3) von Perylendiesteranhydriden wurden unsymmetrische Pyranoperylene **PDE 1** - **PDE 3** erhalten (Abbildung 138). Mit **PDE 4** wurde eine Cyanacrylat-Ankerfunktion über einen elektronisch entkoppelten Tetrahydropyranring eingeführt und durch Hydrolyse von **PDE 3** wurde **PHA** als Baustein für *push-pull*-Systeme erhalten.

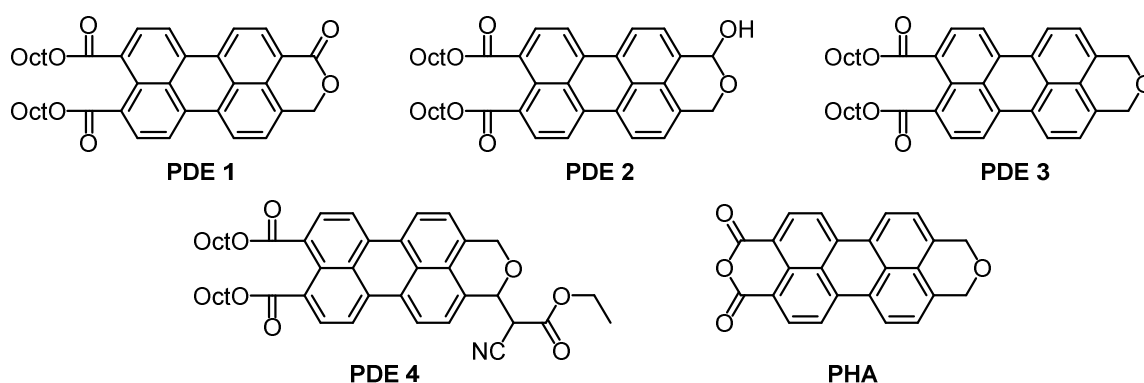


Abbildung 138: Durch chemoselektive Reduktion erhaltene AB-Typ Perylene **PDE 1** - **PDE 4** und **PHA**.

Eine Reduktion der Anhydridfunktion führt bei **PDE 2** - **PDE 4** zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima relativ zum Edukt, Perylendiesteranhydrid **PDEA 1** (Abbildung 139). Der Grad der Reduktion und die Substitution des Tetrahydropyranrings haben kaum Einfluss auf die optischen Eigenschaften, so dass von einer elektronischen Entkopplung der Substituenten vom aromatischen System auszugehen ist.

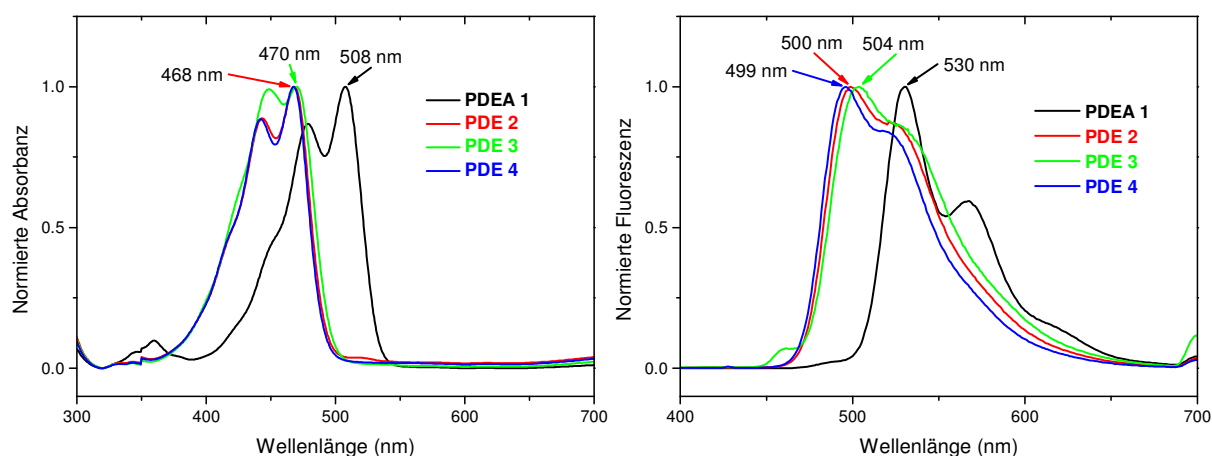


Abbildung 139: Normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) von **PDE 2** - **PDE 4** und **PDEA 1** in DCM.

Die Untersuchungen zur Reduktion der Carbonylfunktion führten schließlich zum Kernthema dieser Arbeit. Ein synthetischer Zugang zu *alpha*-substituierten **2,9-Diazadibenzoperylenen** (DDP) und **Dibenzoperylenen** (DBP) (Abbildung 140) wurde entwickelt und durch reduktive funktionalisierende Aromatisierung der Zugriff auf eine neue Klasse heteroaromatischer Farbstoffe eröffnet. Durch optische und elektrochemische Messungen wurden die Eigenschaften erfasst und das Tuning ihrer Eigenschaften für potentielle Anwendungen beschrieben.

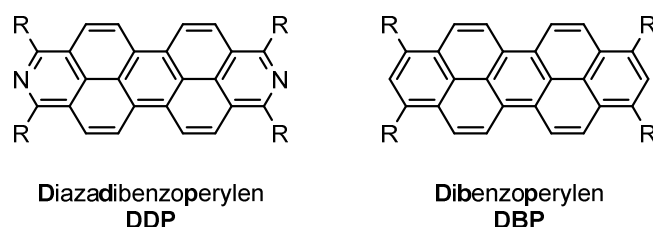
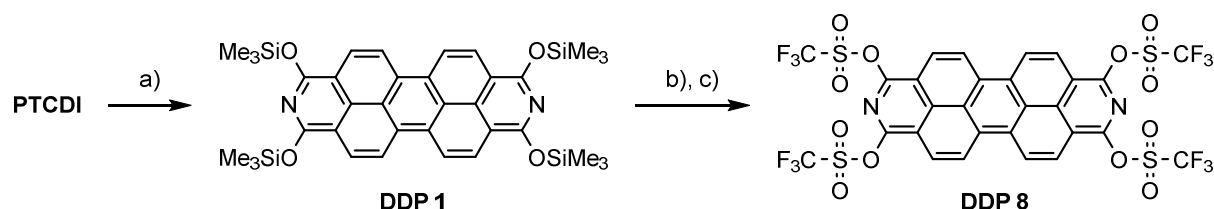


Abbildung 140: 2,9-Diazadibenzoperylen (DDP) und Dibenzoperylen (DBP).

Das kommerziell in großen Mengen erhältliche Pigment PTCDI wurde als Ausgangsstoff durch Reduktion der Carbonylfunktionen mit Natrium oder C₈K und anschließende Silylierung zu den löslichen DDP-Tetrasilylethern **DDP 1** - **DDP 5** überführt (Schema 100). Aufbauend auf der optimierten Synthese der DDP-Silylether wurde eine Synthese für 1,3,8,10-Tetratrilat-DDP **DDP 8** entwickelt, das als neue Startverbindung für die Funktionalisierung *alpha*-substituierter DDPs diene. Die erfolgreiche vierfache Triflylierung zu **DDP 8** gelang auf zwei Wegen: zum einen durch Entschützung von **DDP 1** mit *n*-BuLi und anschließender Umsetzung des Lithiumsalzes mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf₂O), zum anderen in einer Eintopfsynthese von **DDP 1**, Tf₂O und katalytischen Mengen DMAP.



Schema 100: Synthese von **DDP 1** a) 1. 4.4 eq Na, 6 h, 160 °C, Diglyme, 2. 6.0 eq Me₃SiCl, 4 d, r.t., 55% und **DDP 8** b) 4.0 eq *n*-BuLi, 18 h, r.t., Et₂O, dann 4.0 eq Tf₂O, -78 °C → 1 d, r.t., 34%; oder c) 4.0 eq DMAP, 4.0 eq Tf₂O, DCM, 1 d, r.t., 64%.

Die Reduktion und Silylierung von PTCDI wurde auf die Synthese einer weiteren Klasse polyaromatischer Kohlenwasserstoffe, die Dibenzoperylene, übertragen. Der erhaltene 2,9-Methyl-DBP-Silylether **DBP 1** wurde ebenfalls in das DBP-Tetratrilat **DBP 2** überführt, so dass eine weitere potentielle Schlüsselverbindung für die Funktionalisierung von Dibenzoperylenen erhalten wurde. Die entwickelte Synthesemethode ermöglicht durch Wahl des Edukts eine weitere Einführung von Alkyl- oder Arylsubstituenten in 2,9-Position und somit eine zusätzliche Einstellungsmöglichkeit der Eigenschaften. **DDP 1**, **DDP 8** und **DBP 1** wurden strukturell mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert (Abbildung 141).

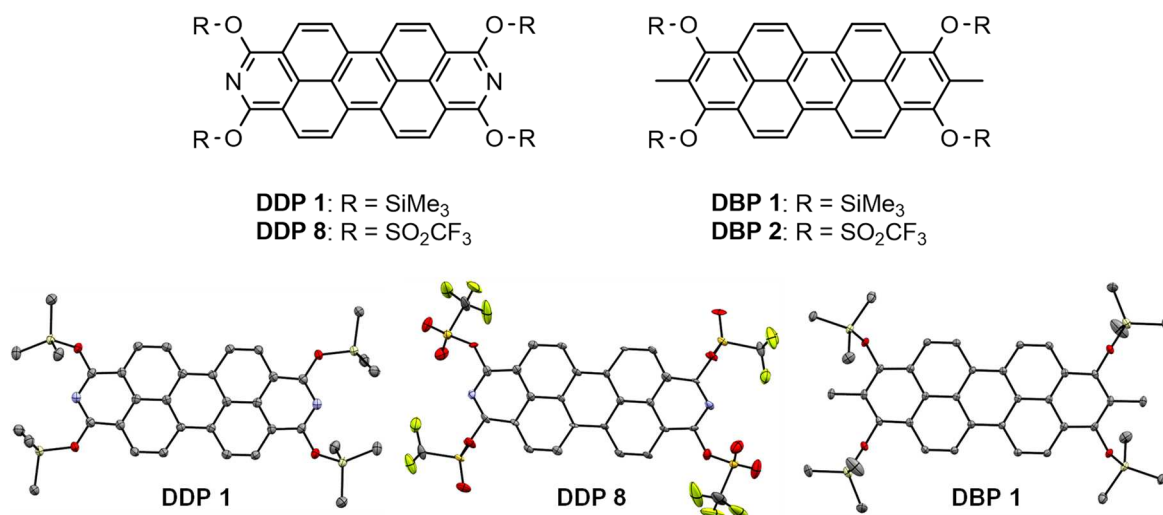


Abbildung 141: DDP 1, DDP 8, DBP 1 und DBP 2.

DDP 1 reagiert an Luft unter Re-Oxidation zu PTCDI. Durch die selektive Hydrolyse und Oxidation von DDP-Silylethern wird eine neue Methode zur lösungsbasierten Beschichtung, z. B. von Glas, mit transparenten PTCDI-Filmen über die Oxidation der Leukoform eröffnet. **DDP 1** stellt eine geschützte Form von reduzierten und löslichen Leuko-Küpenfarbstoffen der Perylendiimide dar. Es eignet sich ebenfalls zum Färben von Stoffen, wie Abbildung 142 anhand von Baumwollstoff zeigt. Die Tetratriflate sind ebenfalls luftempfindliche Verbindungen und im Falle von **DBP 2** sogar lichtempfindlich. Anhand von Absorptionsspektren von **DBP 2** nach unterschiedlichen Beleuchtungsintervallen wurde die Bildung eines bisher nicht identifizierten violetten Zersetzungsprodukts beobachtet.

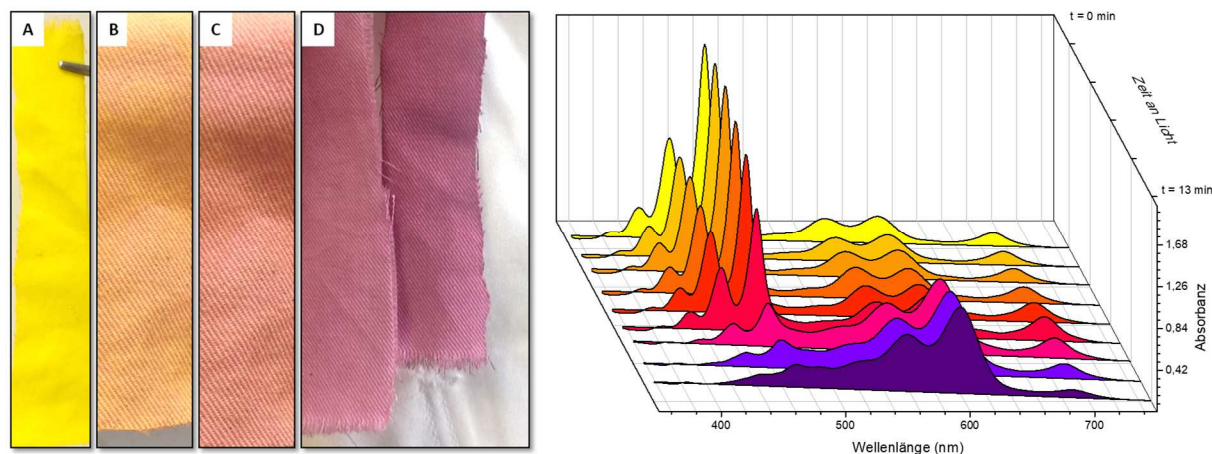


Abbildung 142: Oxidation von **DDP 1** auf Baumwollstoff an Luft nach Minuten, Stunden und Tagen (links) und Absorptionsspektren von **DBP 2** und dessen Zersetzungsprodukts an Licht in DCM (rechts).

DBPs besitzen im Vergleich zu DDPs mit 10 nm einen nur etwa halb so großen STOKES-Shift, der aus dem geringeren Dipolmoment eines reinen Kohlenwasserstoffs resultiert. Dadurch sind auf DBP aufbauende Farbstoffe ideale Kandidaten für hohe Fluoreszenzquantenausbeuten. Für die elektronenreichen Silylether wird eine Blauverschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima um 11 nm bzw. 20 nm für **DBP 1** relativ zu **DDP 1** beobachtet, während die elektronenarmen Triflate einen geringeren

Einfluss auf die Absorptions- und Fluoreszenzspektren des aromatischen Gerüsts hat (Abbildung 143). Für weiterführende Funktionalisierungen stehen somit zwei Gerüste zur Verfügung: reine polyaromatische Kohlenwasserstoffe oder stickstoffhaltige Heteroaromaten.

Die weiterführende Funktionalisierbarkeit der DDP-Tetratrilate wurde durch Einführung verschiedener Substituenten an DDP verdeutlicht. Dazu wurde **DDP 8** als Edukt zur Synthese von Tetraaryl-, Tetraalkinyl- und Tetraamino-funktionalisierten DDPs eingesetzt. Unter SUZUKI-MIYAUURA-Standardbedingungen wurden DDPs mit elektronenreichen und elektronenarmen Arylsubstituenten erhalten (Schema 101). **DDP 13**, **DDP 14** und **DDP 18** wurden röntgenographisch charakterisiert. DDPs mit Thienyl (**DDP 19**) und Ferrocenyl- (**DDP 20**), Naphthalinimid- (**DDP 22**) und Perylenimid-Substituenten (**DDP 23**) wurden erhalten.

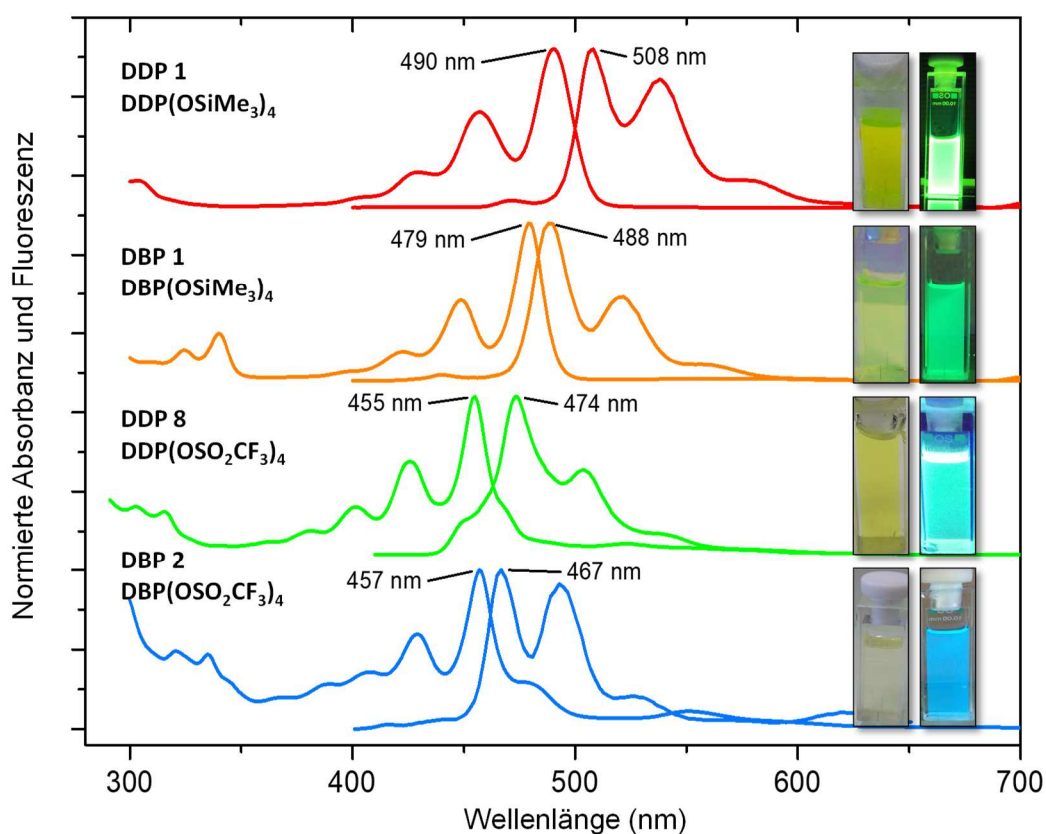
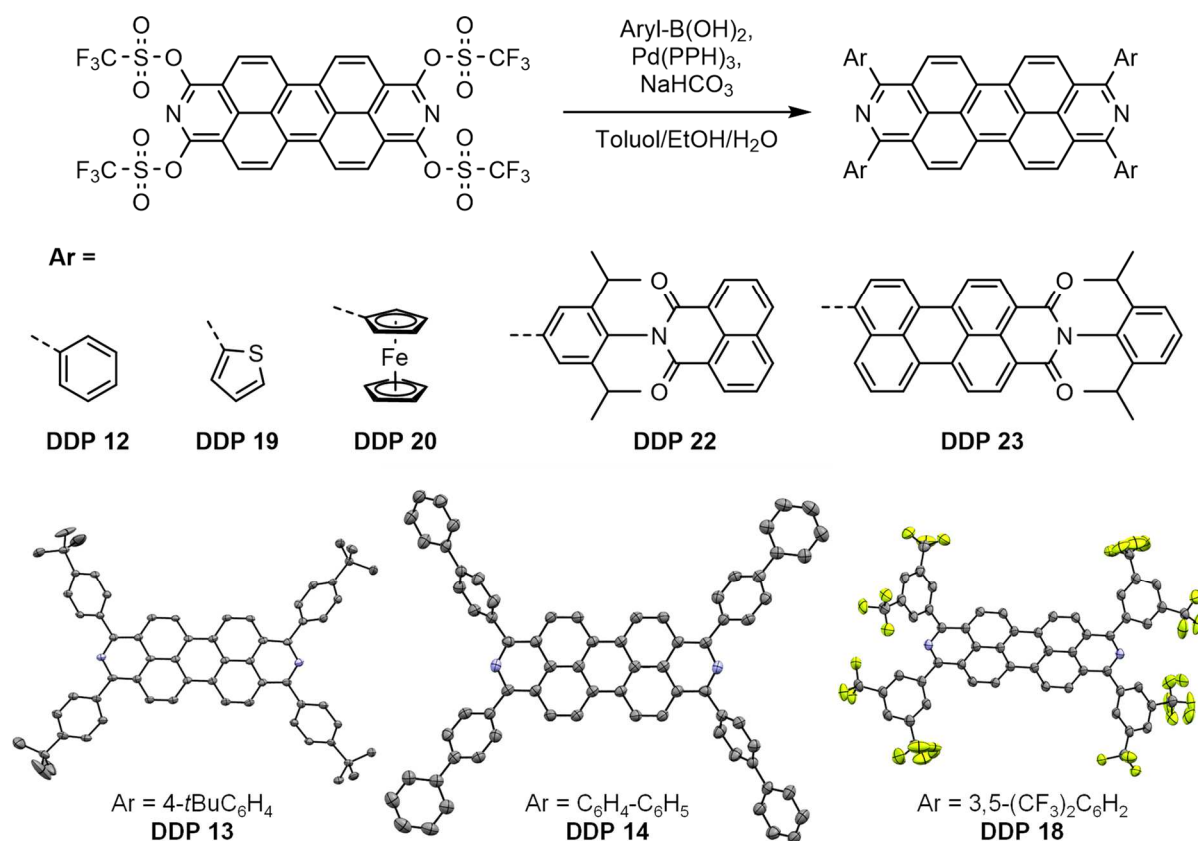


Abbildung 143: Vergleich der Absorptions- und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) von **DDP 1**, **DBP 1**, **DDP 8** und **DBP 2** in DCM.



Schema 101: Synthese von 1,3,8,10-Tetraaryl-DDPs und die Kristallstrukturen **DDP 13**, **DDP 14** und **DDP 18**.

Der Einfluss der Substituenten auf die optischen und elektronischen Eigenschaften wurde systematisch untersucht. **DDP 12** als Referenz besitzt ein Absorptionsmaximum von 490 nm und ein Emissionsmaximum von 519 nm in DCM. Elektronenärmere Arylsubstituenten führen zu einer hypsochromen und elektronenreiche Substituenten zu einer bathochromen Verschiebung. Die stärkste Rotverschiebung wird für **DDP 19** ($\lambda_{\text{abs}} = 544$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 574$ nm) und **DDP 23** ($\lambda_{\text{abs}} = 543$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 643$ nm) erreicht.

Cyclovoltammetrie und Differentialpulsvoltammetrie zeigen für DDPs im Vergleich zu Perylen-diimiden einen elektronenreicheren Charakter, der sich insgesamt in niedrigeren Reduktions- und Oxidationspotentialen äußert. Beispielhaft an **DDP 12**, **DDP 13** und **DDP 18** wird durch Einführung von elektronenarmen Arylsubstituenten eine systematische Anhebung der Oxidationspotentiale erreicht und so eine Feineinstellung ermöglicht (Abbildung 144 und Tabelle 23).

Tabelle 23: Reduktions- und Oxidationspotentiale von **DDP 12**, **DDP 13** und **DDP 18**.

	R	E _{Red,2} (V)	E _{Red,1} (V)	E _{Ox,1} (V)	E _{Ox,2} (V)
DDP 13	4- <i>t</i> BuC ₆ H ₄	-2.32	-1.97	0.36	0.64
DDP 12	Ph	-2.29	-1.97	0.51	1.02
DDP 18	3,5-C ₆ H ₄ (CF ₃) ₂	-1.93	-1.71	0.76	1.12

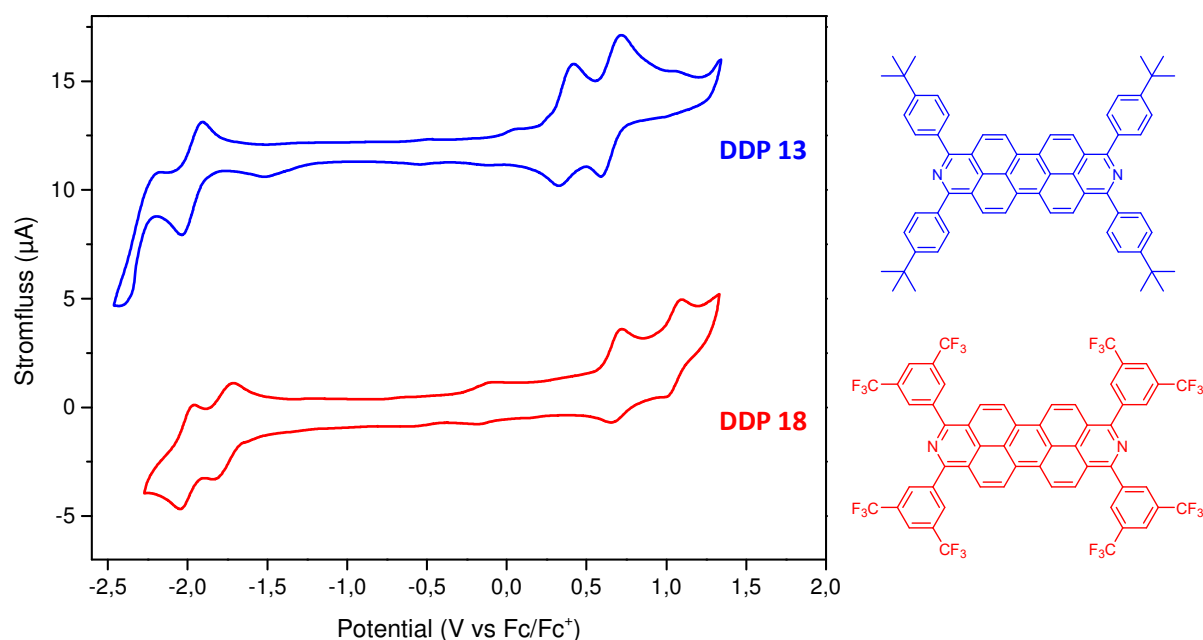
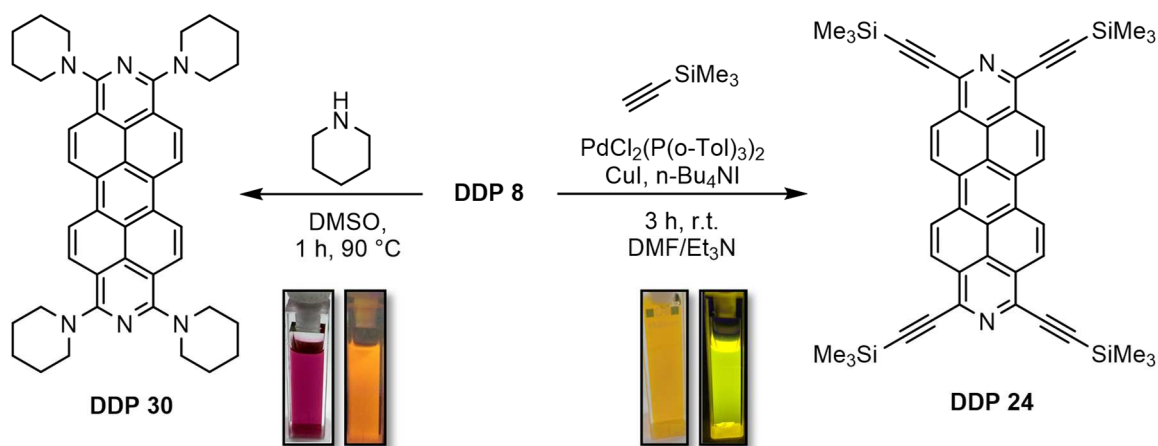


Abbildung 144: Cyclovoltammogramm von **DDP 13** und **DDP 18** in DCM bei einer Scanrate von 100 mV/s.

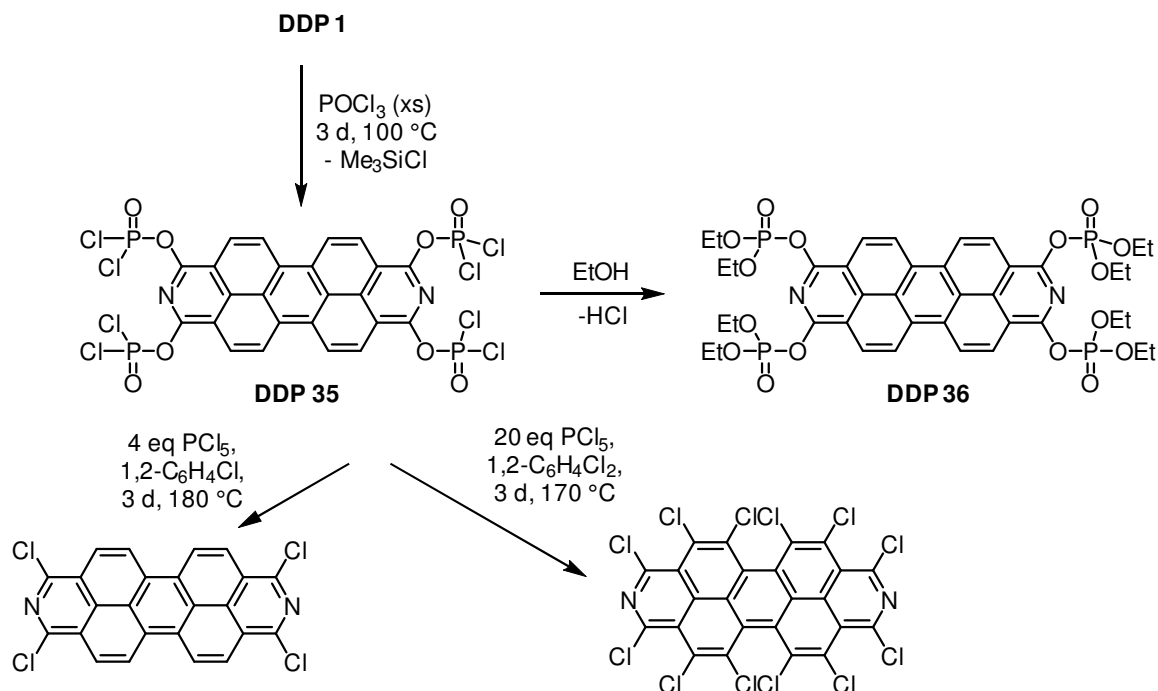
Ausgehend von **DDP 8** wurden Tetraalkinyl-DDP **DDP 24** durch eine SONOGASHIRA-Kreuzkupplungsreaktion und Tetrapiperidin-DDP **DDP 30** durch nukleophile Substitution in DMSO als zwei Beispiele elektronenreicher DDPs erhalten (Schema 102). Während **DDP 24** an Luft stabil ist, zersetzt sich **DDP 30** unter Bildung eines blauen Produkts, was auf das über DFT berechneten (M. KLEIN, AG SUNDERMEYER) hohe LUMO-Niveau von -1.70 eV zurückgeführt wird.



Schema 102: Synthese von **DDP 24** und **DDP 30**, sowie die entsprechenden Lösungen in DCM unter Umgebungslicht und UV-Licht (366 nm).

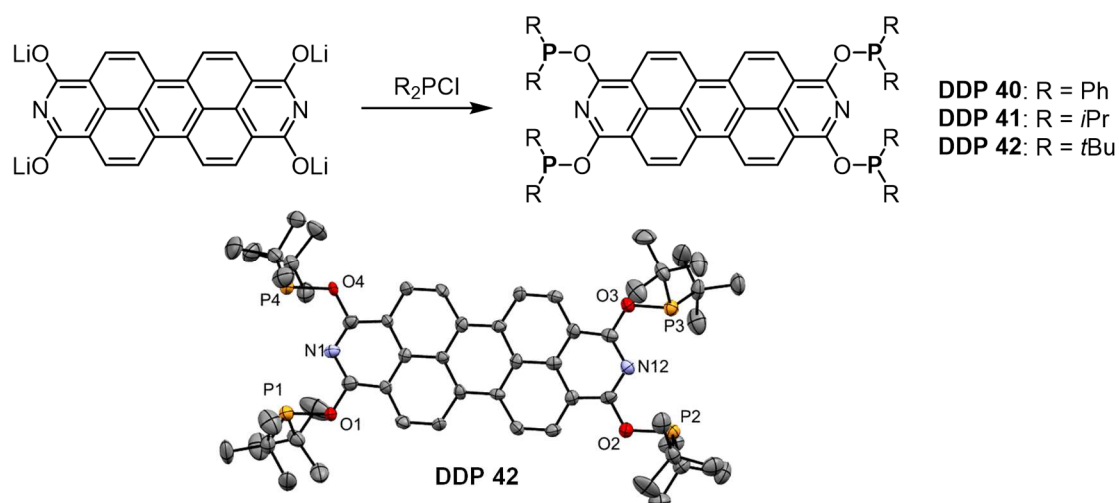
Chloro-DDPs sind attraktive Ausgangsverbindungen für weiterführende DDP-Modifikationen. Die Umsetzung von **DDP 1** mit PCl_5 führte unter Trimethylsilylchlorid-Eliminierung zur Bildung von DDP-Dichlorophosphat **DDP 35**, das unter basischen Hydrolysebedingungen in ein wasserlösliches DDP-Phosphat übergeht und durch Umsetzung mit Ethanol in einen löslichen DDP-Phosphorsäureester **DDP 36** überführt wurde (Schema 103). **DDP 35** wurde durch systematische Variation der Chlorierungsbedingungen mit PCl_5 in das 1,3,8,10-Tetrachloro-DDP und das DDPCl_{12} überführt. Die

Umsetzung mit PCl_5 verlief wenig selektiv, so dass die gewünschten Produkte unter Nutzung ihrer verschiedenen Löslichkeiten voneinander getrennt wurden.

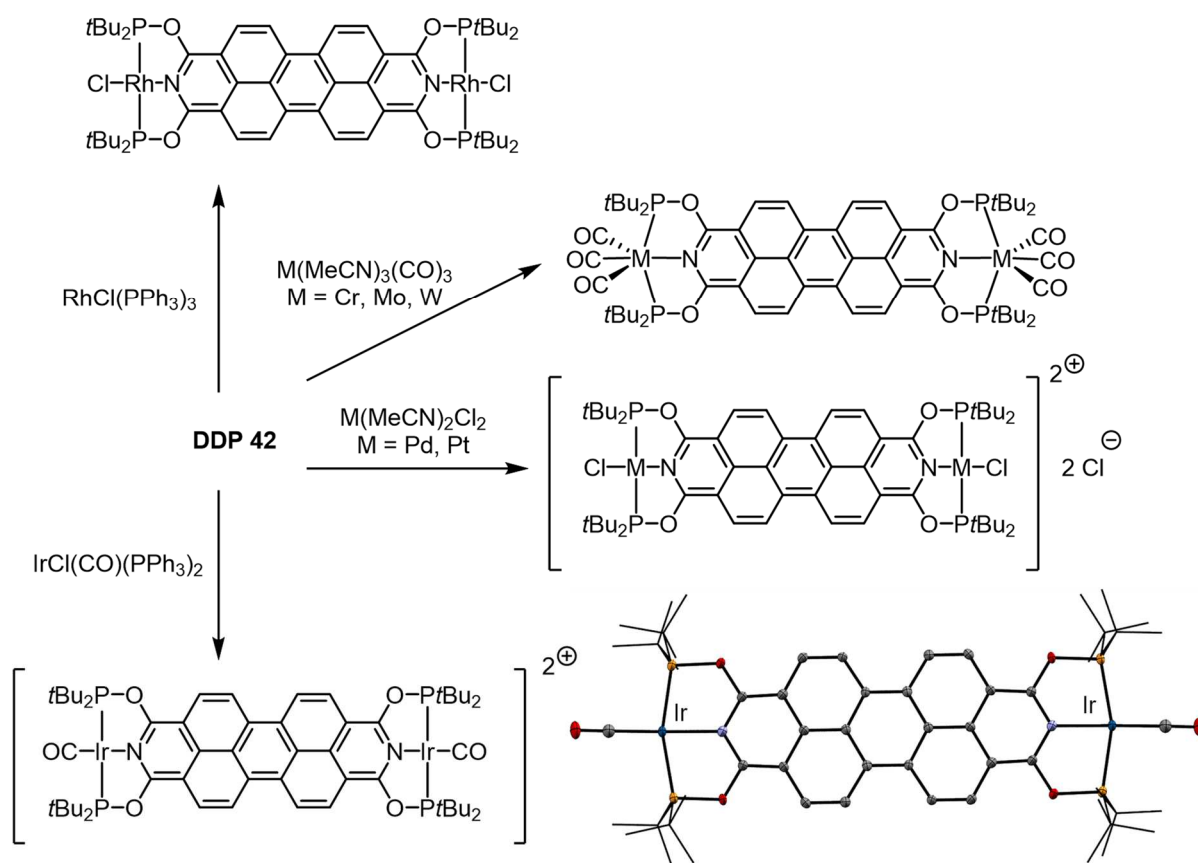


Schema 103: Synthese von DDP-Phosphaten **DDP 35** und **DDP 36** und DDP-Chloriden.

Das DDP-Gerüst enthält mit zwei Pyridin-Stickstoffatomen Lewis-basische Koordinationszentren. Durch Einführung von Phosphinit-Substituenten wurden drei PONOP-Pinzettenliganden für die Komplexierung von zwei Metallzentren erhalten (Schema 104). Ligand **DDP 42** wurde röntgenographisch charakterisiert und mit Übergangsmetallen der Gruppe VI und ausgewählten späten Übergangsmetallen zu Komplexen umgesetzt (Schema 105).



Schema 104: Synthese von **DDP 40** - **DDP 42** und Einkristallstruktur von **DDP 42**.



Schema 105: Synthese von DDP-PONOP-Komplexen und Einkristallstruktur von $[\text{DDP}(\text{OPtBu}_2)_4\text{Ir}_2(\text{CO})_2]^{2+}$. Das Iridat-Dianion wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angezeigt.

Die vielfältigen Funktionalisierungsmöglichkeiten ermöglichen das Tuning der optischen und elektronischen Eigenschaften durch Einführung elektronenarmer und elektronenreicher Substituenten in *alpha*-Position. Durch Variation der *alpha*-Substituenten wurde ein Spektrum von fluoreszierenden Diazadibenzoperylenen erhalten, die in einem Bereich von 450 nm bis 550 nm Licht absorbieren und im Bereich von 474 nm bis 643 nm fluoreszieren. Die Spektren ausgewählter Verbindungen sind in Abbildung 145 dargestellt. Elektronenreiche Substituenten wie Piperidin- und Thienylgruppen führen zu einer Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima im Vergleich zu elektronenarmen Triflat- und Phosphat-DDPs um über 100 nm.

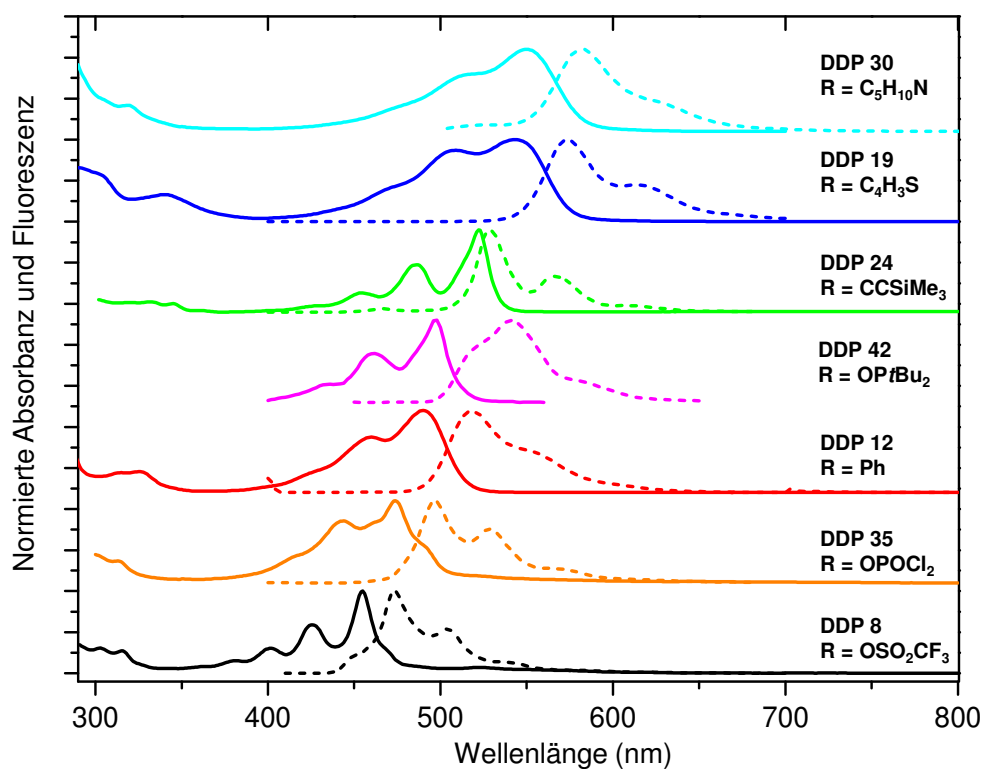


Abbildung 145: Vergleich der Absorptions- und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) α -funktionalisierter DDPs in DCM.

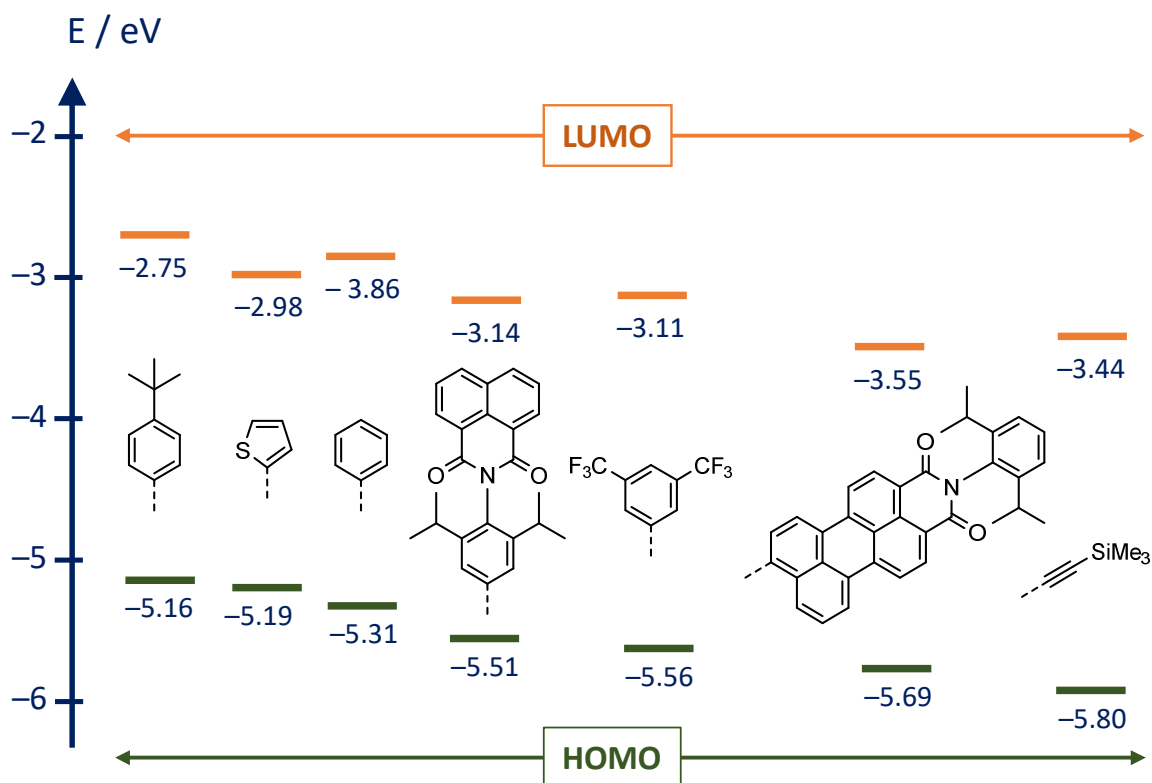


Abbildung 146: Experimentell bestimmte Grenzorbitalenergien in eV.

Die Grenzorbitalenergien wurden experimentell aus den elektrochemischen und optischen Messungen bestimmt (Abbildung 146). Für die Aryl-substituierten DDPs liegt das HOMO-Niveau zwischen -5.2 eV und -5.7 eV und das LUMO-Niveau zwischen -2.8 eV und -3.6 eV . Durch Einführung

von Trimethylsilylalkinyl-Gruppen wurde ein DDP mit niedrigeren Grenzorbitalenergien und relativ großem HOMO-LUMO-Abstand erhalten. Die experimentell erhaltenen Grenzorbitalenergien korrelieren mit den über DFT Methoden berechneten Orbitalenergien.

Die vorgestellte reduktive Aromatisierung und Funktionalisierung von PTCDI, der zweitwichtigsten Klasse organischer Pigmente, eröffnet vielfältige Perspektiven in der Gewinnung neuer organischer Halbleitermaterialien mit einstellbaren photophysikalischen Eigenschaften.

7 Summary

The primary focus of this thesis, which was conducted within the SFB 1083, was the synthesis and characterization of perylene diimides (PDI) and perylene-based hetero-polyaromatic hydrocarbons for optoelectronic and photophysical investigations at internal interfaces.

At the beginning of this thesis, a cooperation (AG CHATTERJEE) was completed that was initiated during the previous master thesis. This cooperation investigated the photoinduced electron transfer (PET) in **perylene dihydrazides (PDH 1 - PDH 3)**. PET is caused in the excited state of PDH (HOMO-1 \rightarrow LUMO) by an electron transfer from a non-aromatic HOMO located on the amino-donor into the single occupied aromatic HOMO-1 on the perylene core. This process leads to a fluorescence quenching since the radiative decay from the LUMO to the HOMO-1 is blocked, and results in fluorescence quantum yields Φ_{PL} below 1% for PDHs. To gain a better understanding of the PET, donor-acceptor PDIs with varying alkyl spacers were prepared. While the absorption and emission spectra of all PDHs and PDIs were virtually identical (Figure 1), Φ_{PL} increases with growing donor-acceptor distances from **PDH 1** ($\Phi_{PL} = 0.5\%$), over **PDH 2** ($\Phi_{PL} = 5.4\%$) and **PDH 3** ($\Phi_{PL} = 6.1\%$) to **PDH 4** ($\Phi_{PL} = 64\%$).

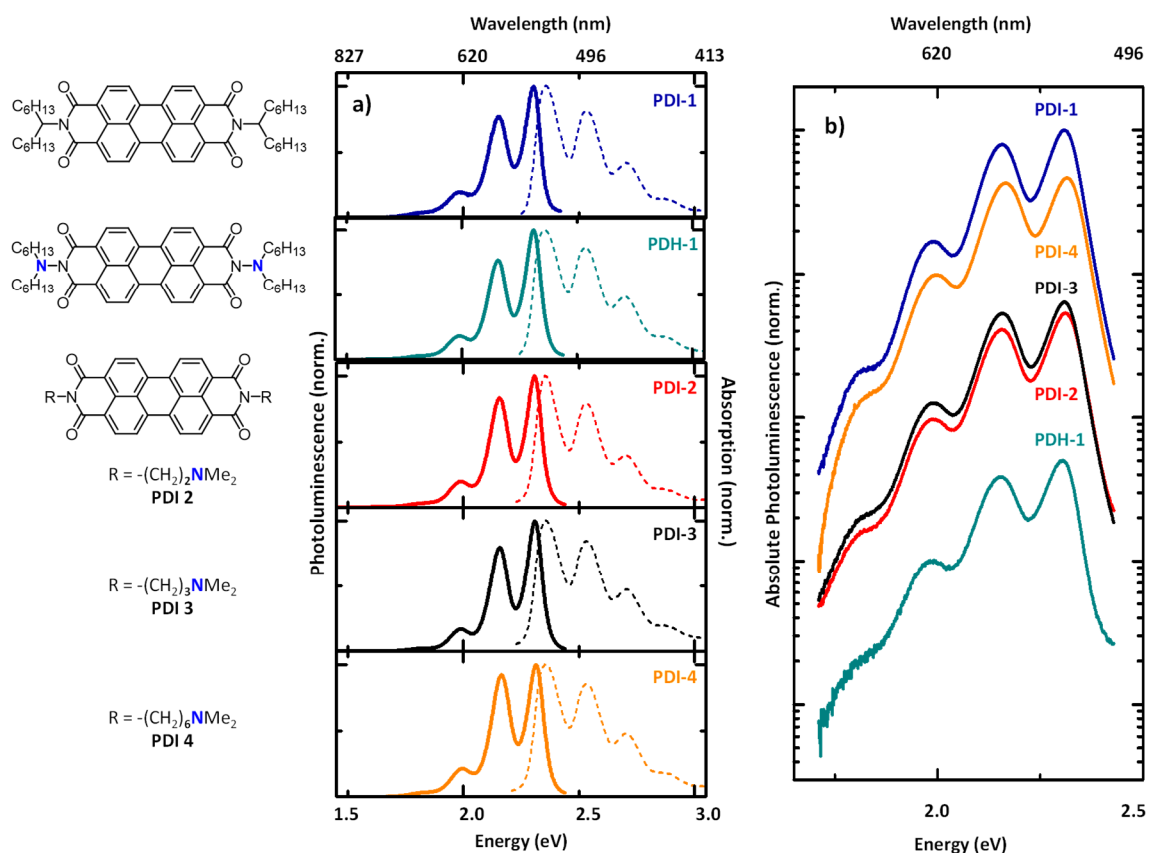


Figure 1: (a) Normalized absorption (dashed) and photoluminescence (solid) spectra of **PDI 1 - PDI 4** and **PDH 1** in $CHCl_3$. (b) Absolute photoluminescence of the same samples on a logarithmic scale in $CHCl_3$.

Protonation and methylation of the amino donor lead to a lowering of the donor molecular orbital energy and a fluorescence recovery. Figure 2 illustrates the PET exemplarily for **PDH 2** and the emission recovery for the protonated **[H₂PDH 2][OTf]₂**. The energies of the involved orbitals were obtained with DFT calculation (M. BARTLETT, AG SUNDERMEYER).

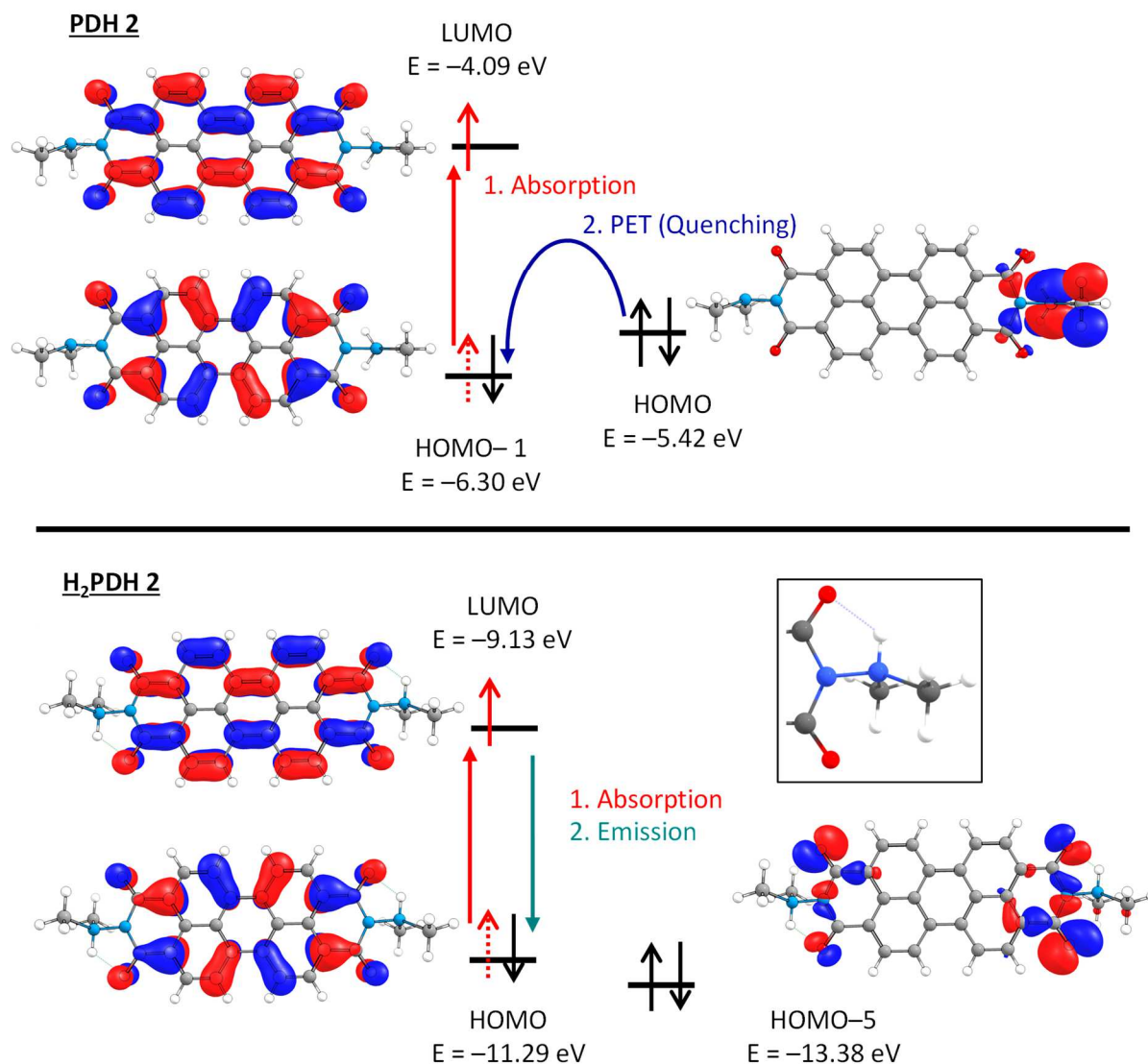


Figure 2: MO energy level diagram based on the S_1 excited state B3LYP/6-31G* calculated for **PDH 2** and **H₂PDH 2** showing how protonation affects the amine donor MO. Protonation stabilizes the amine MO and energetically favors fluorescence rather than internal conversion.

Time-resolved fluorescence spectroscopy (R. DÖRING, AG CHATTERJEE) reveals an unexpected, non-single-exponential decay of the emissive states. They suggest the involvement of unknown states in the population of the emissive S_1 state. The involvement of triplet states was ruled out due to very low singlet oxygen quantum yields.

Following the investigation of PET in PDHs, new synthetic approaches to the chemical modification of symmetrical perylenes were explored to obtain **AB-type perylenes** (Figure 3). The main focus was placed on the rarely modified carbonyl moieties. The goal was the introduction of new anchor groups to create model systems for the investigation on internal interfaces. Another objective was a new functionalization of perylenes to control the optical and electronic properties.

The reduction of perylene monoanhydride diesters with standard reduction agents (LiAlH_4 , NaBH_4 , BH_3) led to the formation of asymmetrical pyranoperylenes **PDE 1 - PDE 3**. Introduction of a cyanoacrylate onto the tetrahydropyrano ring led to the formation of **PDE 4** with an electronically decoupled anchor group. Hydrolysis of **PDE 3** yielded **PHA** as a building block for future push-pull systems.

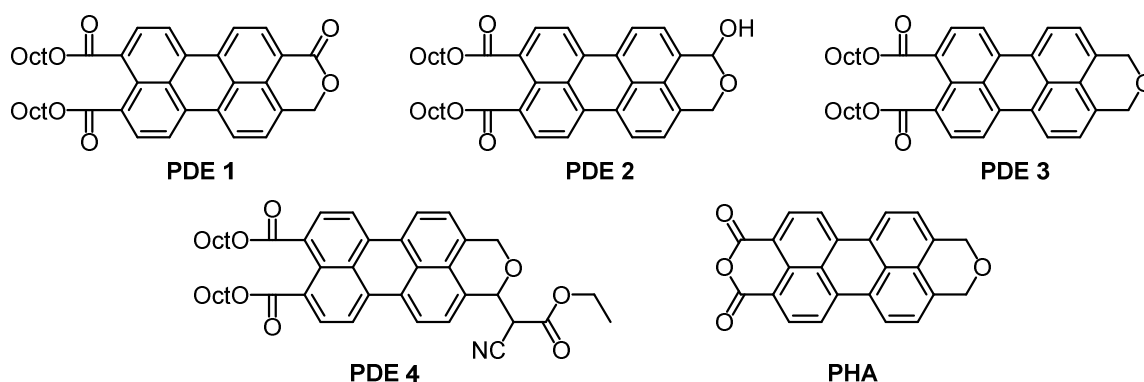


Figure 3: AB-type perylenes **PDE 1 - PDE 4** and **PHA** obtained via a chemoselective reduction.

The reduction of the anhydride moiety results in a hypsochromic shift of the absorption and emission maxima for **PDE 2 - PDE 4** relative to the starting material perylene monoanhydride diester **PDEA 1** (Figure 4). A decoupling of the tetrahydropyrano substituents from the aromatic system can be concluded as the degree of reduction or substituents on the tetrahydropyrano moiety has only a very weak effect on the optical properties of the aromatic system.

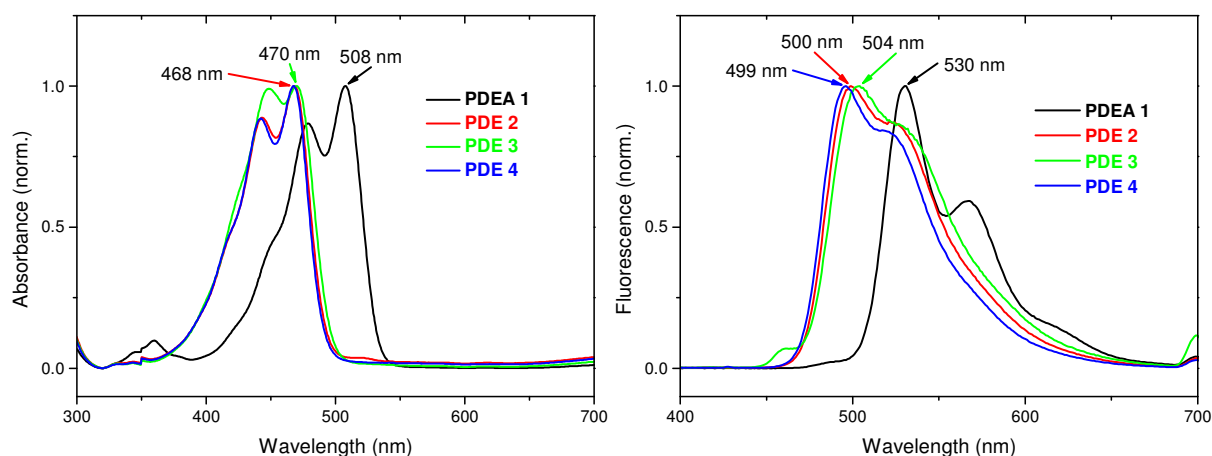
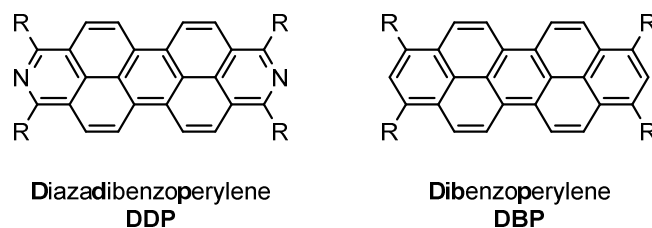


Figure 4: Normalized absorption and emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) of **PDE 2 - PDE 4** and **PDEA 1** in DCM.

The reduction of the carbonyl moieties led to the main topic of this work. A new access to fourfold *alpha*-functionalized **2,9-diazadibenzoperylenes** (DDP) und **dibenzoperylenes** (DBP) (Figure 5) was developed using reductive aromatization, which led to a new class of heteropolyaromatic dyes. The optical and electrochemical properties were modified by chemical functionalization and investigated using spectroscopic and electrochemical measurements.



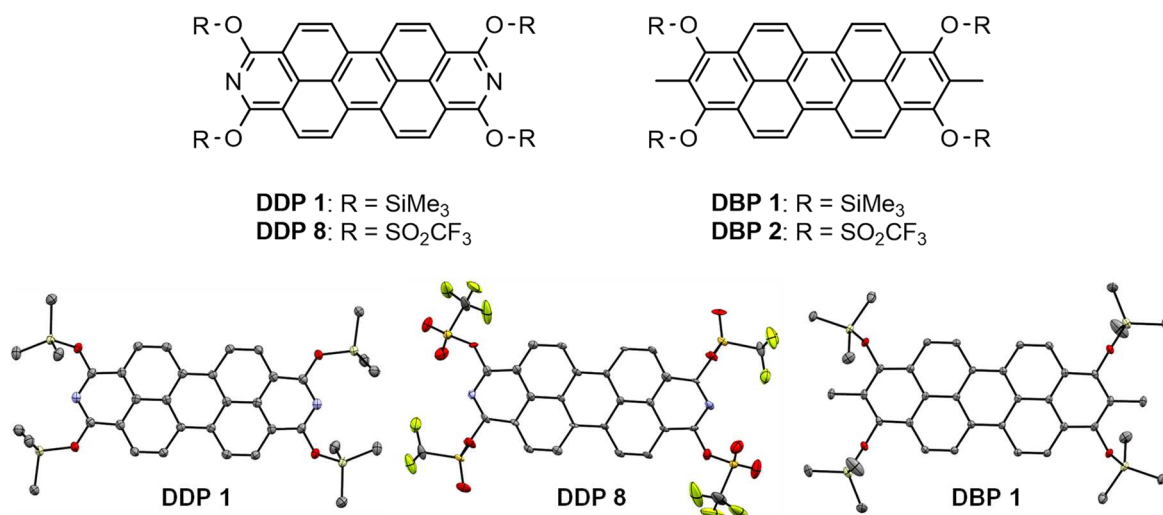


Figure 6: DDP 1, DDP 8, DBP 1 and DBP 2.

DDP 1 can be considered a protected leuco form of a reduced and soluble vat dye of PTCDI. It re-oxidizes under ambient atmosphere to form PTCDI. Therefore, a selective hydrolysis and oxidation of DDP silylethers provides a new method for the solution-processed coating of transparent PTCDI films on e.g. glass. It is also suitable for dyeing fabrics, as shown in Figure 7. The tetratriflates are also air-sensitive, and in case of **DBP 2** light-sensitive, compounds. Absorption spectra of **DBP 2** show a decomposition process after different irradiation intervals and the formation of a violet, not yet identified decomposition product.

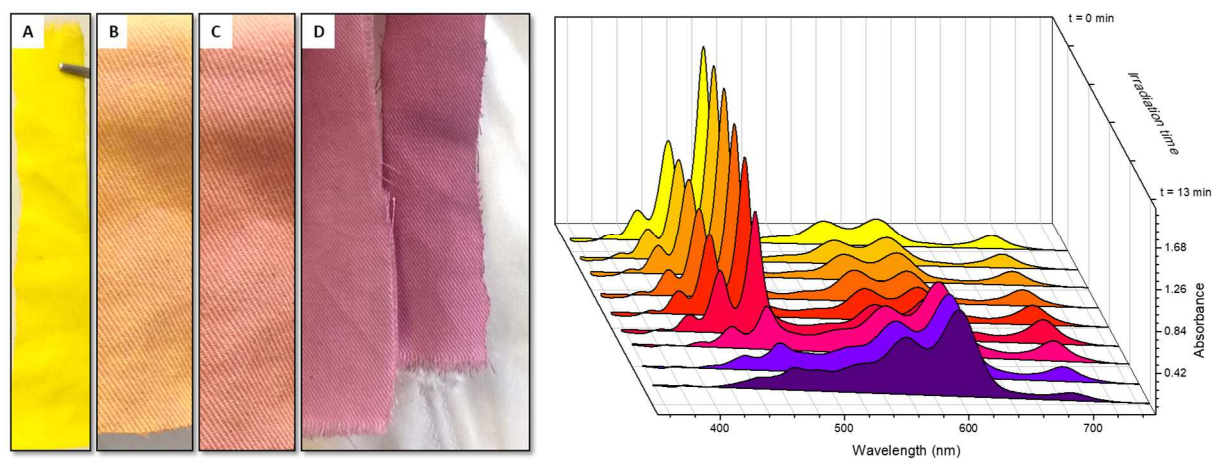


Figure 7: Oxidation of **DDP 1** on cotton in ambient atmosphere after few a minutes, hours and days (left) and the absorption spectra of **DBP 2** and its decomposition product under ambient light in DCM (right).

DBPs possess a smaller STOKES shift of only 10 nm compared to 20 nm observed for DDPs, which is the result of the small dipole moment of pure hydrocarbons. It makes DPB-based dyes ideal candidates for high fluorescence quantum yields. For the electron-rich silylether **DBP 1**, a blueshift of 11 nm and 20 nm is observed for the absorption and emission maxima compared to **DDP 1**, while for the tetratriflates the effect of the nitrogen is neglectable (Figure 8). DFT calculations indicate an overall lower energy of the frontier molecular orbitals of DDPs compared to DBPs.

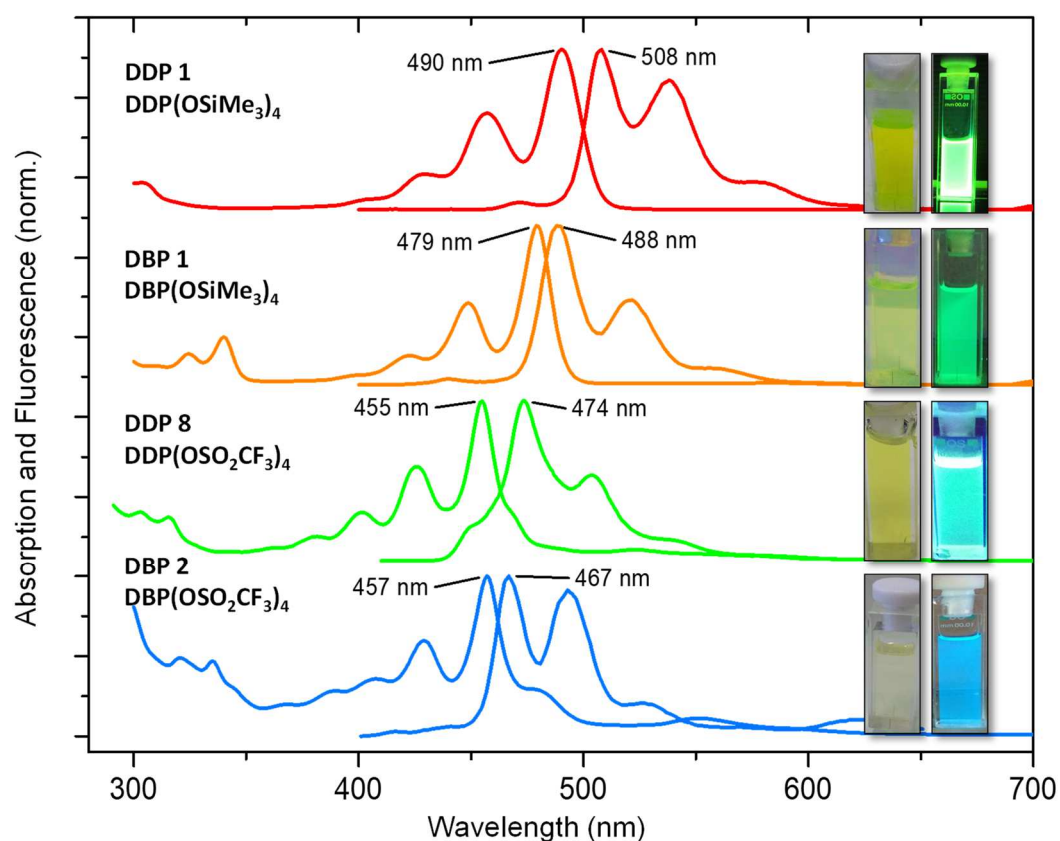
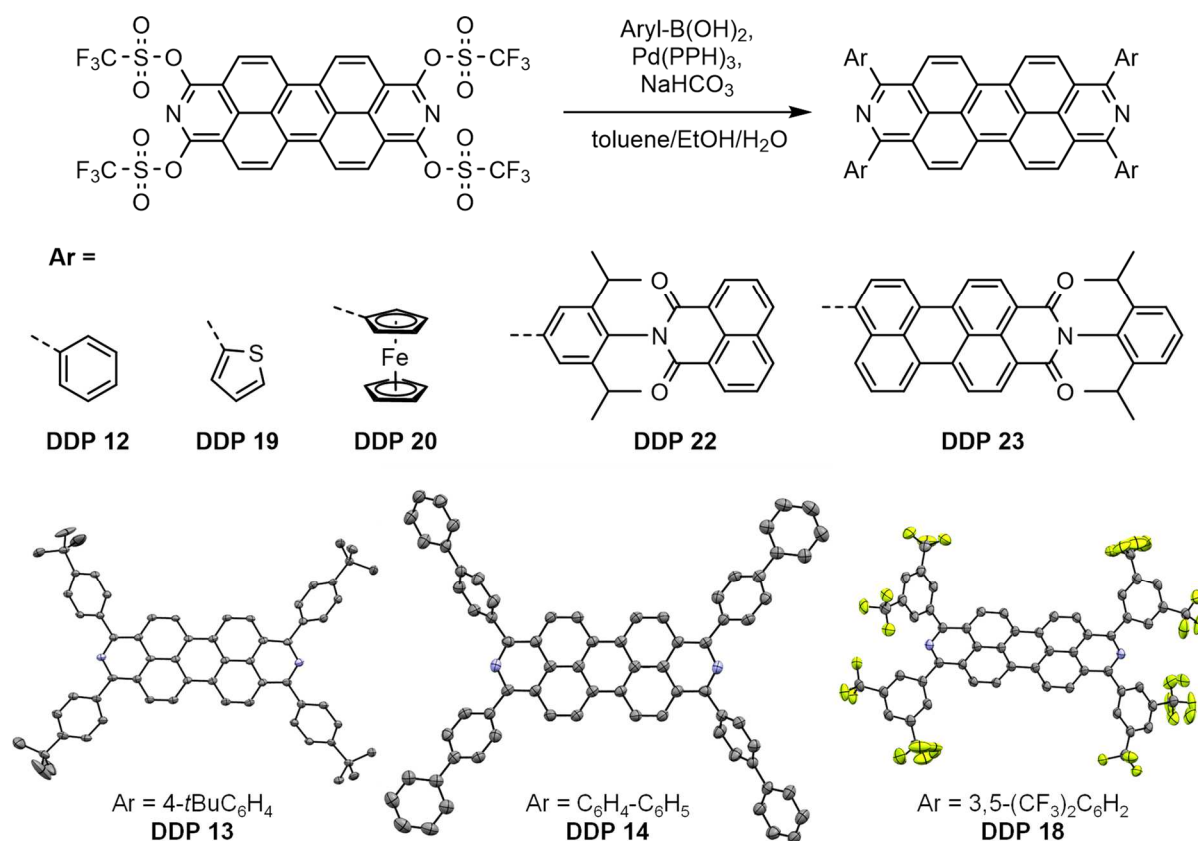


Figure 8: Comparison of the absorption and emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) of **DDP 1**, **DBP 1**, **DDP 8** and **DBP 2** in DCM.

Two scaffolds are available for further functionalization: a pure polyaromatic hydrocarbon and a nitrogen-containing heterocyclic aromatic compound. In a proof of concept, DDP tetratriflate **DDP 8** was functionalized with different moieties. Starting from **DDP 8**, tetraaryl, tetraalkynyl and tetraamino DDPs were obtained. Using standard SUZUKI-MIYAUURA reaction conditions, a variety of electron-rich and electron-poor aryl substituents was introduced onto the DDP scaffold (Scheme 2). **DDP 13**, **DDP 14** and **DDP 18** were characterized using x-ray crystallography. DDPs with 2-thienyl (**DDP 19**) and ferrocenyl (**DDP 20**), naphthalene imide (**DDP 22**) and perylene imide substituents (**DDP 23**) were synthesized.



Scheme 2: Synthesis of 1,3,8,10-tetraaryl DDPs and the molecular structure of **DDP 13**, **DDP 14** and **DDP 18**.

The influence of the aryl substituents on the optical and electronic properties was systematically investigated. As a reference, **DDP 12** exhibits absorption and emission maxima of 490 nm and 519 nm respectively in DCM. More electron-poor aryl substituents lead to a hypsochromic shift and more electron-rich substituents to a bathochromic shift. The most pronounced redshift is achieved for **DDP 19** ($\lambda_{\text{abs}} = 544$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 574$ nm) and **DDP 23** ($\lambda_{\text{abs}} = 543$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 643$ nm).

Using cyclovoltammetric and differential pulsed voltammetric measurements, lower oxidation and reduction potentials are observed for DDPs than for perylene diimides, making DDPs more electron rich. Comparing **DDP 12**, **DDP 13** and **DDP 18**, the introduction of electron-poor aryl substituents leads to a systematic increase of the oxidation potential thus enabling a fine-tuning of the electrochemical properties (Figure 9 and Table 1).

Table 1: Reduction and oxidation potentials of **DDP 12**, **DDP 13** and **DDP 18**.

	R	E _{Red2} (V)	E _{Red1} (V)	E _{Ox1} (V)	E _{Ox2} (V)
DDP 13	4- <i>t</i> BuC ₆ H ₄	-2.32	-1.97	0.36	0.64
DDP 12	Ph	-2.29	-1.97	0.51	1.02
DDP 18	3,5-C ₆ H ₄ (CF ₃) ₂	-1.93	-1.71	0.76	1.12

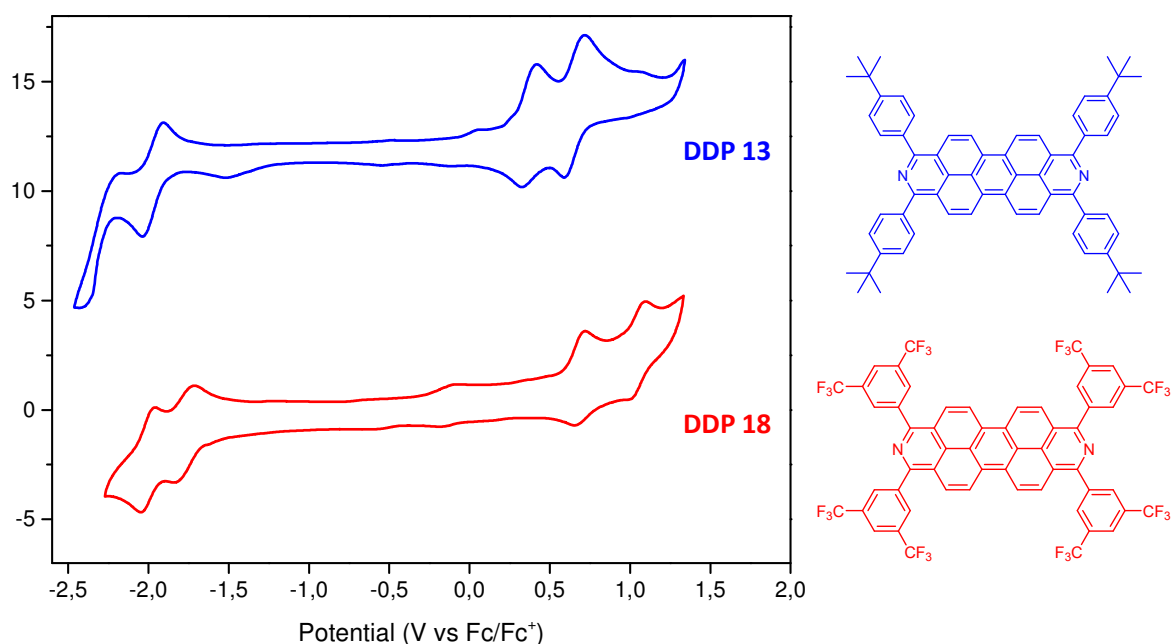
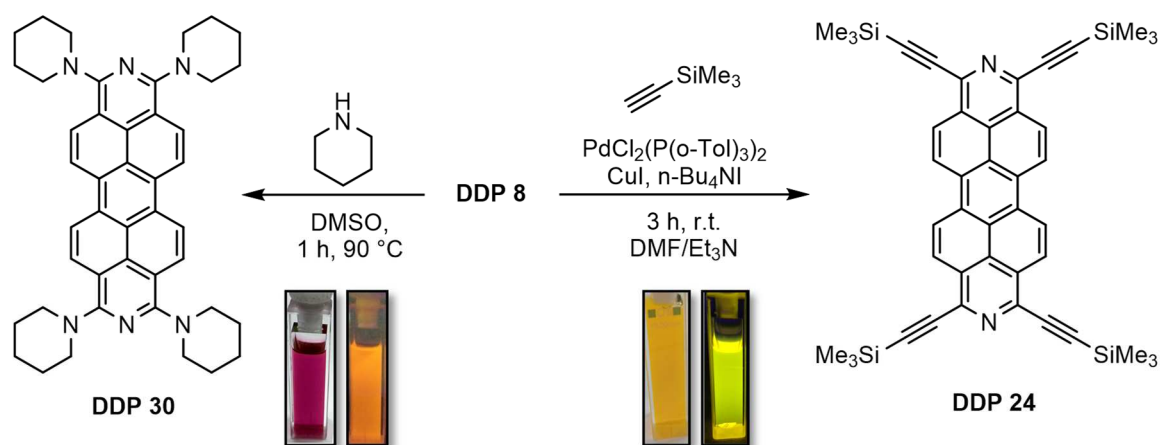


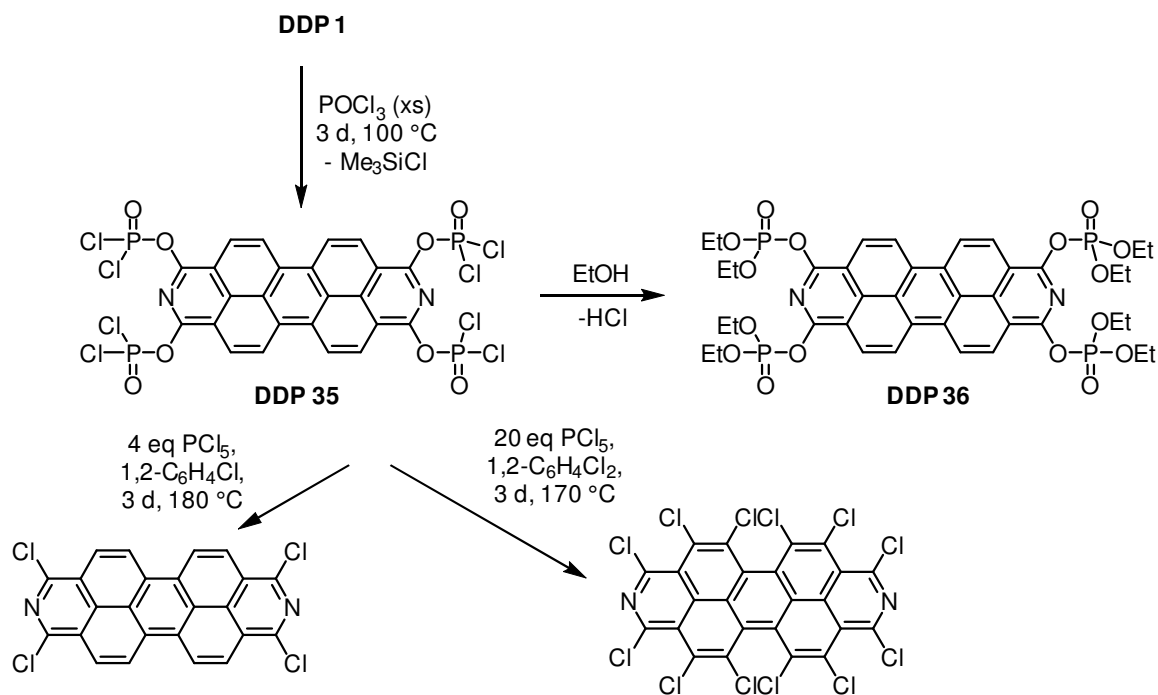
Figure 9: Cyclic voltammogram of **DDP 13** and **DDP 18**.

Using **DDP 8** as a starting material, two electron-rich heteroaromatic compounds were obtained: tetraalkyne **DDP 24** was synthesized via a fourfold SONOGASHIRA cross-coupling reaction and tetraamino **DDP 30** via nucleophilic substitution in DMSO (Scheme 3). **DDP 24** is an ambient-air-stable compound, while **DDP 30** is decomposed in air and forms a blue product. The air sensitivity of **DDP 30** is in good agreement with its DFT calculated (M. KLEIN, AG SUNDERMEYER) high LUMO energy of -1.70 eV.



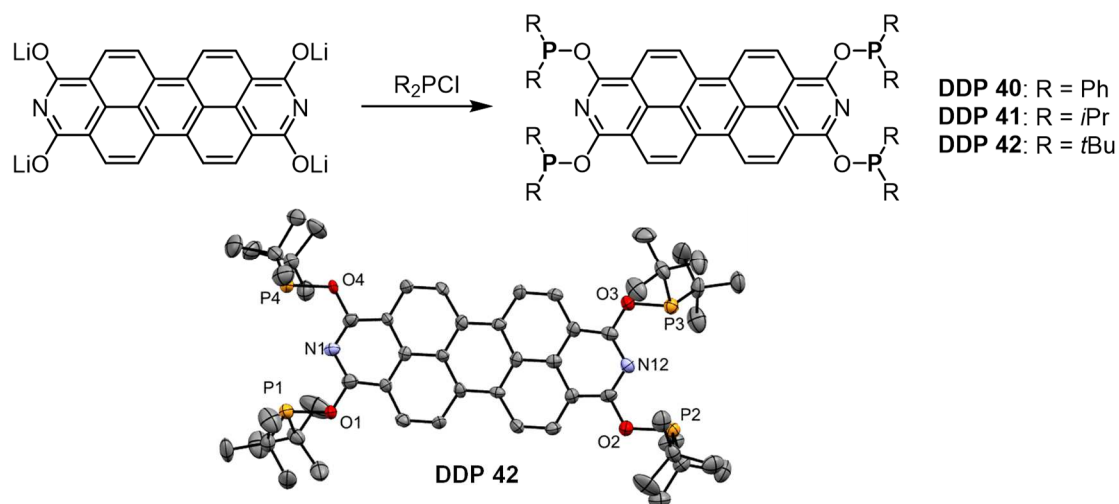
Scheme 3: Synthesis of **DDP 24** and **DDP 30** and their respective DCM solutions under ambient and UV light (366 nm)

Chlorinated DDPs are attractive compounds for additional functionalization. The reaction of **DDP 1** with PCl_5 under trimethylsilyl chloride elimination led to the formation of dichlorophosphate **DDP 35**. It is hydrolyzed under alkaline conditions to a water-soluble DDP phosphate and is transformed in ethanol in a soluble DDP phosphate ester **DDP 36** (Scheme 4). In a systematic investigation **DDP 35** was reacted under varying chlorination conditions to form 1,3,8,10-tetrachlorinated DDP and perchlorinated DDPCl_{12} . The selectivity of the chlorination with PCl_5 was low and purification required the utilization of the different solubilities of chlorinated by-products.

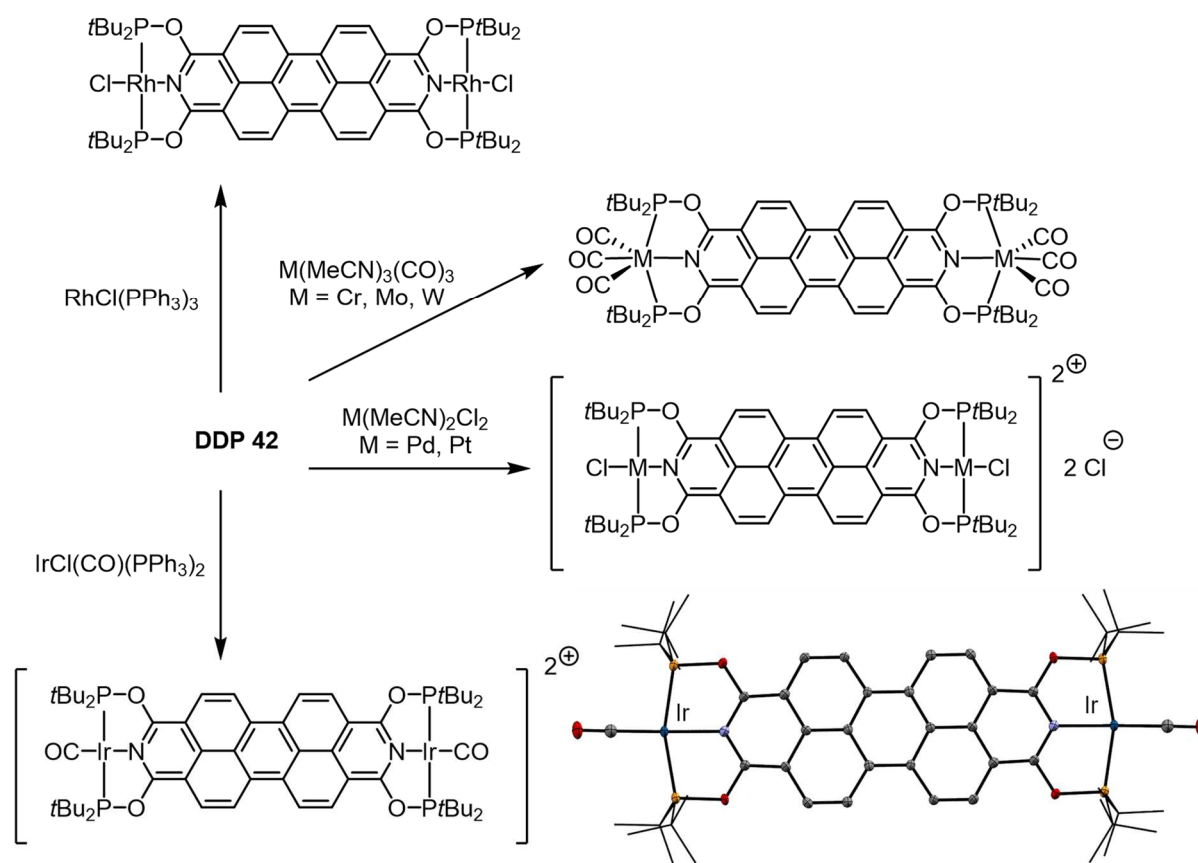


Scheme 4: Synthesis of DDP phosphates **DDP 35** and **DDP 36** and DDP chlorides.

The DDP scaffold contains two nitrogen atoms that act as LEWIS acidic coordination sites. The introduction of phosphinite moieties led to three PONOP pincer ligands for the complexation of two metal centers (Scheme 5). **DDP 42** was crystallographically characterized and employed in the synthesis of group VI and late transition metal complexes (Scheme 6).



Scheme 5: Synthesis of **DDP 40** - **DDP 42** and the molecular structure of **DDP 42**.



Scheme 6: Synthesis of PONOP DDP complexes and molecular structure of $[\text{DDP(OPtBu}_2)_4\text{Ir}_2(\text{CO})_2]^{2+}$. The iridate dianion is emitted for clarity.

The manifold possible functionalizations enable the tuning of the optical and electronic properties via introduction of electron-poor and electron-rich substituents in the 1, 3, 8 and 10 positions. Depending on the substituents, a spectrum of fluorescent 2,9-diazadibenzoperylenes with absorption maxima ranging from 450 nm to 550 nm and emission maxima from 474 nm to 643 nm is accessible. The spectra of selected compounds are shown in Figure 10. Electron-rich substituents like piperidino and 2-thienyl lead to a redshift of the absorption and emission maxima of over 100 nm relative to tetratriflate and tetraphosphate DDPs.

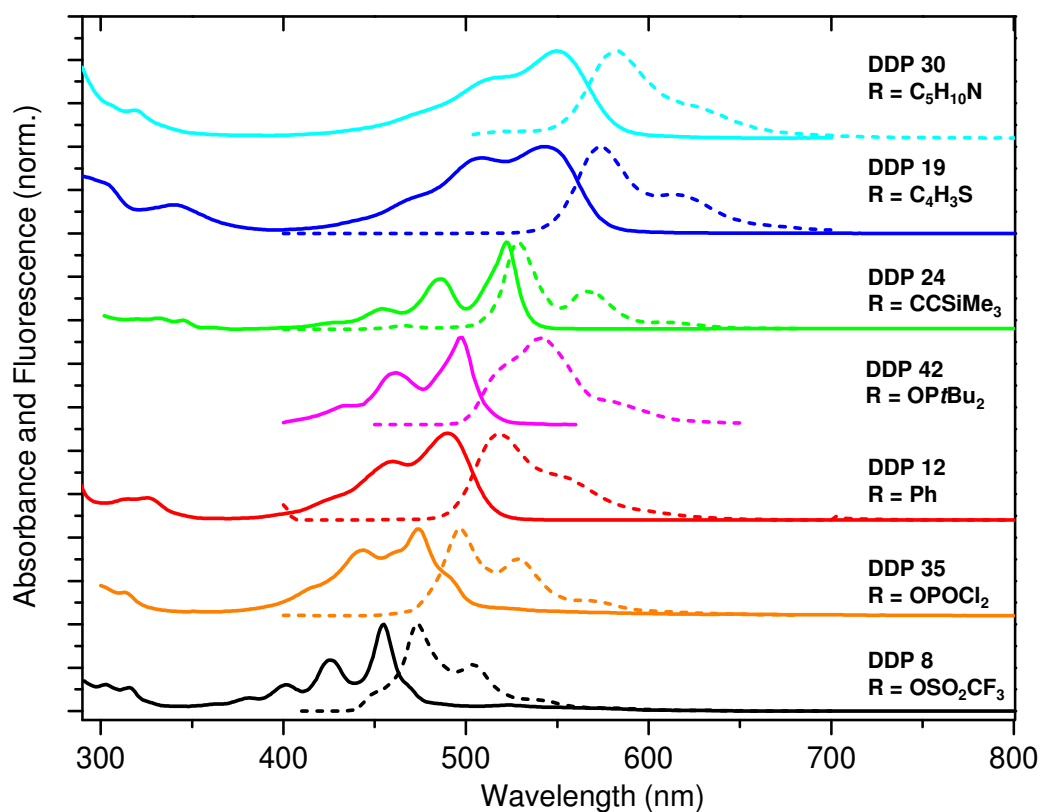


Figure 10: Absorption and emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) of selected α -functionalized DDPs in DCM.

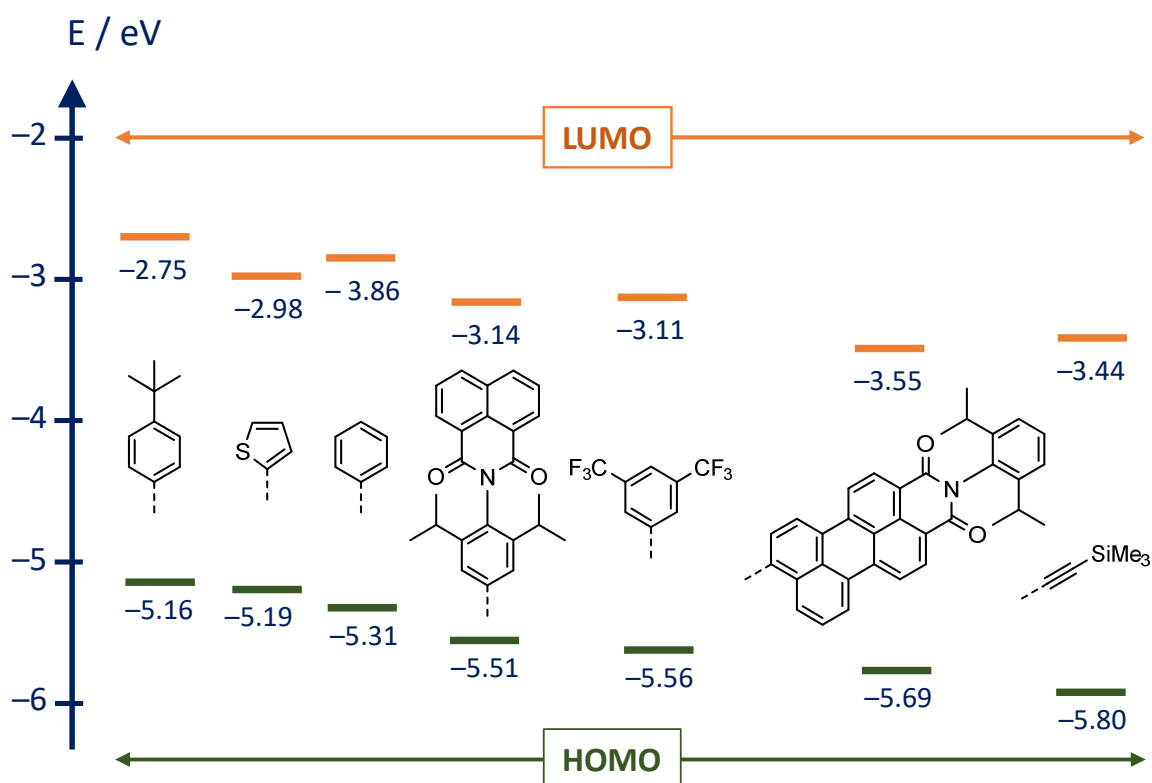


Figure 11: Experimentally determined frontier molecular orbital energies of aryl and alkyne DDPs given in eV.

The frontier molecular orbital energies were calculated using optical and electrochemical measurements (Figure 11). For aryl DDPs, the HOMO energy was calculated to be between -5.2 eV

and -5.7 eV and the LUMO energy of -2.8 eV to -3.6 eV. Trimethylsilyl alkyne moieties result in low frontier molecular orbital energies and a large HOMO-LUMO gap. The experimentally obtained frontier molecular orbital energies are in good agreement with DFT calculated values.

The reductive aromatization and functionalization of PTCDI, the second most important class of dyes and pigments, opens new perspectives for the preparation of new organic semiconducting materials with tunable photophysical properties.

8 Synthesevorschriften und Analytik

8.1 Allgemeine Bemerkungen

Die Synthesen reduzierter, methylierter und protonierter Perylene wurden, sofern nicht anders vermerkt, mittels gängiger SCHLENK-Technik unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Aufarbeitung der neutralen Perylendiimide, Tetraaryl-2,9-Diazadibenzoperylene und Tetraalkinyl-2,9-Diazadibenzoperylene erfolgte an Luft. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standard-Prozeduren getrocknet.^[323] Verwendete Edukte und Reagenzien wurden, falls nicht anders erwähnt, von den Firmen CARBOLUTIONS CHEMICALS, FLUKA, ALDRICH, ACROS, ALFA AESAR, MERCK, TH. GEYER bezogen. PTCDA und PTCDI wurden freundlicherweise von BASF SE zur Verfügung gestellt.

Folgende Verbindungen wurden nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt:

Di-*iso*-propylphosphinchlorid (*i*Pr₂PCl),^[324] Di-*tert*-butylphosphinchlorid (*t*Bu₂PCl),^[324] Perylentetracarbonsäureester,^[325] Perylentetracarbonsäurediesteranhydrid,^[48] *N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)perylendiimid.^[32]

Folgende Verbindungen wurden im Arbeitskreis synthetisiert und zur Verfügung gestellt:

Kaliumgraphit (C₈K), Durylboronsäure, *N*-(4-Phenylboronsäureester)naphthalinimid, Bis-(trifluormethansulfonsäure)imid (HTFSI).

Die Synthese und Charakterisierung in Abbildung 147 abgebildeter *N,N'*-Diaminoperylendiimide (Perylendihydrazide) wurde im Rahmen der eigenen Masterarbeit beschrieben.^[163]

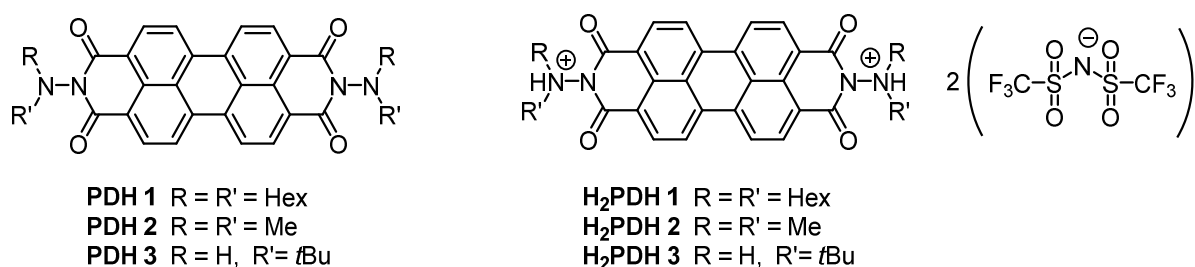


Abbildung 147: Im Rahmen der Masterarbeit hergestellte Perylendihydrazide (PDHs).

8.2 Analytische und spektroskopische Methoden

8.2.1 NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur an einem BRUKER AVANCE 300, AVANCE 500, AVANCE 600, DRX 250, ARX 300, DRX 400 oder DRX 500 Spektrometer der

NMR-Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg gemessen. Alle aufgeführten ^{13}C -, ^{19}F -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Messungen wurden ^1H -breitbandentkoppelt durchgeführt. Die Multiplizitäten der Signale werden mit Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Quintett (quint), Sextett (sex), Septett (sept) und Multipllett (m) angegeben. Breite Signale wurden zusätzlich mit (br.) bezeichnet. Die Kopplungskonstante $^xJ_{\text{AB}}$ über die Kerne A und B wird in Hz angegeben. Als Referenz wurden die Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel verwendet.^[326]

^1H -NMR: d_1 -TFA: 11.50 ppm, CDCl_3 : 7.26 ppm, C_6D_6 : 7.16 ppm, CD_2Cl_2 : 5.32 ppm, D_2O : 4.79, d_8 -THF: 3.58 ppm, d_6 -DMSO: 2.50 ppm, CD_3CN : 1.93 ppm.

^{13}C -NMR: C_6D_6 : 128.1 ppm, CDCl_3 : 77.0 ppm, d_8 -THF: 67.6 ppm, CD_2Cl_2 : 53.8 ppm, d_6 -DMSO: 39.5 ppm, CD_3CN : 1.30 ppm.

8.2.2 Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Messungen wurden durch die Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. APCI-HRMS- und HR-ESI-Massenspektren wurden mit einem LTQ-FT Ultra Massenspektrometer (THERMO FISCHER SCIENTIFIC) erhalten. HR-FD-/FI-/LIFDI-Massenspektren wurden mit einem AccuTOF GCv 4G (JEOL) Time of Flight (TOF)-Massenspektrometer gemessen. Die LIFDI-Ionenquellen und FD-Emitter wurden von LINDEN CHROMASSPEC GMBH erworben. MALDI-Massenspektren wurden an einem ULTRAFLEX MALDI-TOF/TOF Massenspektrometer (BRUKER) erhalten. Als Matrix wurde Pyren verwendet. Die Proben wurden vor der Messung 1:1 mit einer Matrixlösung auf dem Träger versetzt und eingedampft. Die detektierten Ionenmassen m/z werden in u angegeben. Als Lösungsmittel wurden in der Regel Chloroform, DCM, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, Ethanol oder Acetonitril verwendet. Schwerlösliche Verbindungen wurden gegebenenfalls durch Zusatz von Trifluoressigsäure gelöst.

8.2.3 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

IR-Spektren wurden mit einem BRUKER Alpha-P FT-IR-Spektrometer in Substanz und im ATR-Modus unter Schutzgasatmosphäre aufgenommen. Die Intensität der Banden wurde jeweils mit sehr stark (vs), stark (s), mittel (m) oder schwach (w). Breite Signale wurden zusätzlich mit (br.) angegeben.

8.2.4 Elementaranalyse (CHNS-Analyse)

Die Elementarzusammensetzung (C, H, N, S, Na, Li) wurde durch die zentrale Routineanalytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg mit einem Gerät des Typs ELEMENTAR VARIO EL (FA. ELEMENTAR) durch Verbrennungsanalyse bei bis zu 1150 °C (C, H, N, S) oder durch MP-AES

(Mikrowellenplasma-Atomemissionsspektrometrie) oder mittels hochauflösender ICP-MS (Induktiv-gekoppelte-Plasma-Massenspektrometrie) (Na, Li) bestimmt.

8.2.5 Kristallstrukturanalyse

Die Einkristallmessungen wurden durch die XRD-Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Das Lösen der Kristallstrukturen erfolgte entweder durch K. HARMS oder C. PRINZISKI. Die Datensammlung erfolgte an einem STOE STADIVARI Diffraktometer mit einer $\text{CuK}\alpha$ -Strahlungsquelle und einem DECTRIS PILATUS 300K Detektor bei 100(2) K. Absorptionseffekte wurden mittels semi-empirischen Multiscanreflektionen (X-Area LANA 1.68.2.0 (STOE, 2016)) korrigiert.^[327] Die Struktur wurde durch direkte Methoden mit dem Programm XT V2014/1 (BRUKER AXS Inc., 2014) und SHELXL-2017/1 (SHELDRICK, 2017) gelöst und verfeinert.^[328-330]

8.2.6 Absorptions- und Emissionsspektroskopie

Absorptionsspektren wurden mit einem VARIAN CARY-5000 UV/Vis/NIR SPECTROPHOTOMETER in 10 mm Quarzküvetten aufgenommen. Es wurde mit einer Rate von 100 nm/min gemessen. Die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ (λ_{abs}) werden jeweils in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei entsprechender Absorptionswellenlänge angegeben. Fluoreszenzmessungen wurden an einem Varian CARY ECLIPSE FLUORESCENCE PHOTOSPECTROMETER in 10 mm Quarzküvetten aufgenommen. Dabei wurde mit einer Messgeschwindigkeit von 100 nm/min gemessen.

8.2.7 Cyclovoltammetrie (CV) und Differentialpulsvoltammetrie (DPV)

Die cyclovoltammetrischen und differentialpulsvoltammetrischen Messungen wurden in einer RHD INSTRUMENTS MICROCELL HC Messzelle unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine *glassy carbon* und als Gegenelektrode eine Platinelektrode verwendet. Die Messungen erfolgten mit einer Platin-Pseudo-Referenzelektrode und mit Ferrocen als internem Standard, der im letzten Messzyklus gelöst in DCM zugegeben wurde (etwa 0.05 mL einer 50 mM Lösung). Als Lösungsmittel wurden absolutisiertes DCM oder Acetonitril mit $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz (100 mM) verwendet. Die Konzentration der gemessenen Proben betrug 1 mmol/L.

8.2.8 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Analysen (TGA), sowie die simultane Messung des *Heatflows* mittels eines SDTA-Experiments, wurden von L. HAMEL an einem TGA/DSC 3+ (FA. METTLER TOLEDO) in einer mit Stickstoff gefluteten Glovebox durchgeführt. Die Proben wurden dafür in einen Aluminiumoxidtiegel (70 μL) eingewogen und, wenn nicht anders angegeben, von 25 °C mit einer Heizrate von 10 K/min und einem Stickstoffstrom von 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ erhitzt. Schmelzpunkte (T_{M}) und Zersetzungspunkte (T_{D}) werden

in der SDTA über den ermittelten Onset-Wert angegeben. Schmelzpunkte wurden unter der Berücksichtigung, dass der gesamten Peakfläche kein Masseverlust zugrunde liegt, definiert.

8.3 Theoretische Methoden

Theoretische Rechnungen wurden von M. BARTLETT und M. KLEIN durchgeführt.

DFT und TD-DFT-Rechnungen wurden mit ORCA durchgeführt. Dabei wurde der def2-TZVPP Basissatz verwendet. Die Strukturoptimierung wurde mit dem Dichtefunktional B3LYP mit einer RI-Näherung für die Coulomb- als auch und die Austauschintegrale durchgeführt. Mittels D3-Dispersionskorrektur mit der BECKE-JOHNSON-Dämpfungsfunktion wurden dispersive Effekte berücksichtigt. Die optimierten Strukturen wurden als Ausgangspunkt für die Berechnung der Orbital-Energien benutzt. Dazu wurden das Hybridfunktional PBE0 und eine *single point*-Rechnung mit RIJK-Näherung und D3-Dispersionskorrektur mit der BECKE-JOHNSON-Dämpfungsfunktion durchgeführt. Die optimierten Strukturen wurden für TD-DFT Rechnungen auf Basis des Hybridfunktional PBE0 und des Basissatzes def2-TZVPP verwendet.

8.4 Synthesevorschriften für Ryleneimide

8.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 1:

Perylendiimide und *N,N'*-Diaminoperylendiimide (Perylendihydrazide)

PTCDA (1.0 eq) und Amin, Hydrazin oder Hydrazin-Hydrochlorid (6.0 eq) wurden mit zehn Gewichtsäquivalenten (bezogen auf PTCDA) Imidazol 1 d bei 130 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in Ethanol suspendiert, mit 2 M Salzsäure versetzt und das ausgefallene Perylendiimid filtriert und mit 2 M Salzsäure gewaschen. Das Produkt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel Chloroform) und im Falle von *N,N'*-Bis(dimethylamino)perylendiimid (**PDH 2**) mittels SOXHLETT-Extraktion mit Chloroform gereinigt.

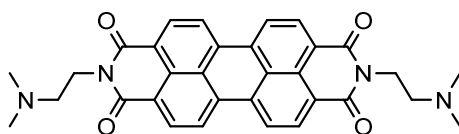
8.4.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 2:

Protonierung und Methylierung der Perylendiimide und Perylendihydrazide

N,N'-Diaminoperylendiimid (1.0 eq) wurde in Toluol suspendiert und mit HTFSI (3.5 eq) oder Methyltriflat (4.0 eq) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Feinvakuum entfernt und der verbliebene Feststoff mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen, in Acetonitril gelöst und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels des Filtrats im Feinvakuum wurde das Produkt isoliert.

8.4.3 Perylendiimide

8.4.3.1 *N,N'*-Bis[2-(dimethylamino)ethyl]-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid **PDI 2**



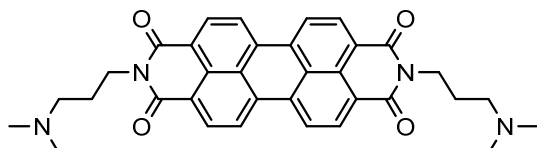
Die Synthese erfolgte angelehnt an eine Literaturvorschrift.^[77]

Ausbeute	1.54 g (2.89 mmol, 38%) roter Feststoff.
¹H-NMR	300 MHz, CDCl ₃ : δ = 8.70 (d, ³ J _{HH} = 8.0 Hz, 4H), 8.63 (d, ³ J _{HH} = 8.1 Hz, 4H), 4.37 (t, ³ J _{HH} = 6.9 Hz, 4H), 2.70 (t, ³ J _{HH} = 6.9 Hz, 4H), 2.38 (s, 12H, 2N(CH ₃) ₂) ppm.
¹³C-NMR	75 MHz, d ₁ -TFA: δ = 168.4, 138.6, 135.4, 131.5, 128.6, 126.6, 123.7, 60.5, 46.1, 38.4 ppm.
MS	APCI-HRMS(+) (DCMC ₃₂ H ₂₈ N ₄ O ₄ H ⁺): gef. (ber.) m/z = 533.2189 (533.2183).

IR $\tilde{\nu}$ = 2962 (w), 2939 (w), 2819 (w), 2769 (w), 1693 (s), 1652 (vs), 1591 (s), 1507 (w), 438 (m), 1403 (m), 1341 (s), 1248 (m), 1160 (m), 1118 (m), 1043 (m), 1015 (m), 848 (s), 808 (m), 745 (s), 628 (m), 496 (m), 432 (m) cm^{-1} .

CHN ($\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$, 532.60 g/mol)
gef. (ber.) C: 70.52% (72.17%), N: 10.24% (10.52%), H: 5.30% (5.30%).

8.4.3.2 *N,N'*-Bis[3-(dimethylamino)propyl]-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid **PDI 3**



Die Synthese erfolgte angelehnt an eine Literaturvorschrift.^[77]

Ausbeute 2.57 g (4.58 mmol, 91%) roter Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, CDCl_3 : δ = 8.68 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 4H), 8.61 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.1 Hz, 4H), 4.27 (m, 4H), 2.46 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 4H), 2.27 (s, 12H, $2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.95 (m, 4H) ppm.

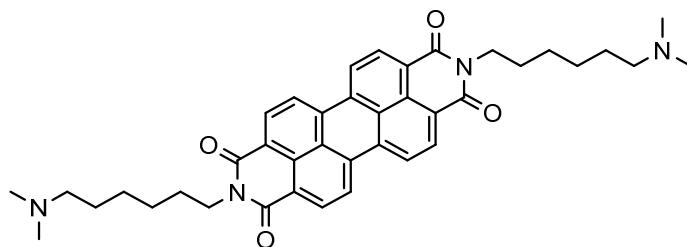
$^{13}\text{C-NMR}$ 75 MHz, d_1 -TFA: δ = 168.2, 138.4, 135.2, 131.5, 128.5, 126.5, 123.9, 58.3, 45.4, 39.4, 25.3 ppm.

MS APCI-HRMS(+) ($\text{DCMC}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{H}^+$): gef. (ber.) m/z = 561.2498 (561.2496).

IR $\tilde{\nu}$ = 2941 (w), 2767 (w), 1693 (s), 1647 (vs), 1592 (s), 1507 (w), 1441 (m), 1402 (m), 1347 (s), 1244 (m), 1174 (m), 1126 (m), 1071 (m), 1030 (m), 863 (m), 843 (m), 809 (s), 743 (s), 628 (w), 588 (m), 481 (m), 434 (m) cm^{-1} .

CHN ($\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$, 560.65 g/mol)
gef. (ber.) C: 71.52% (70.84%), N: 9.76% (9.99%), H: 5.72% (5.75%).

8.4.3.3 *N,N'*-Bis[6-(dimethylamino)hexyl]-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid **PDI 4**



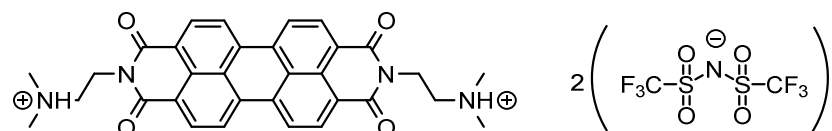
Die Synthese erfolgte angelehnt an eine Literaturvorschrift.^[331]

Ausbeute 0.12 g (0.19 mmol, 10%) roter Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, CDCl_3 : δ = 8.60 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 4H), 8.49 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.1 Hz, 4H), 4.20 (m, 4H), 2.38 (m, 4H), 2.30 (s, 12H, $2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.78 (m, 4H), 1.57 (m, 4H), 1.44 (m, 8H) ppm.

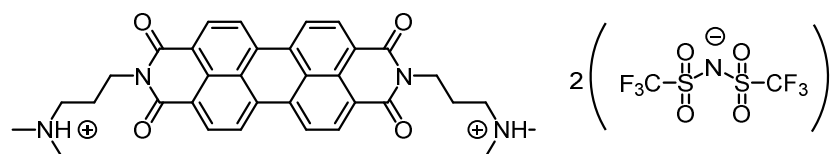
¹H-NMR	300 MHz, <i>d</i> ₁ -TFA: δ = 8.81 (br. s, 8H), 4.43 (t, ³ <i>J</i> _{HH} = 6.7 Hz, 4H, NCH ₂), 3.35 (t, ³ <i>J</i> _{HH} = 8.0 Hz, 4H, Me ₂ NCH ₂), 3.12 (s, 12H, 2N(CH ₃) ₂), 1.97 (br. s, 8H) 1.67 (br. s, 8H) ppm.
¹³C-NMR	75 MHz, <i>d</i> ₁ -TFA: δ = 168.2, 138.2, 135.3, 131.3, 128.5, 126.5, 124.4, 61.6, 45.5, 43.6, 29.4, 28.2, 27.6, 26.7 ppm.
MS	APCI-HRMS(+) (DCMC ₄₀ H ₄₄ N ₄ O ₄ H ⁺): gef. (ber.) <i>m/z</i> = 645.3440 (645.3435).
IR	$\tilde{\nu}$ = 2927 (m), 2852 (m), 2811 (w), 2754 (w), 1691 (m), 1650 (s), 1590 (s), 1506 (m), 1437 (m), 1403 (m), 1340 (s), 1246 (s), 1079 (m), 983 (w), 843 (m), 806 (s), 745 (vs), 628 (m), 492 (w), 434 (s) cm ⁻¹ .
CHN	(C ₄₀ H ₄₄ N ₄ O ₄ , 644.82 g/mol) gef. (ber.) C: 73.60% (74.51%), N: 8.55% (8.69%), H: 6.79% (6.88%).

8.4.3.4 *N,N'*-Bis[2-(dimethylammonium)ethyl]-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid
bis(trifluormethan)sulfonimid **H₂PDI 2**



¹H-NMR	300 MHz, CD ₃ CN: δ = 8.41 (d, ³ <i>J</i> _{HH} = 8.0 Hz, 4H), 8.34 (d, ³ <i>J</i> _{HH} = 8.1 Hz, 4H), 6.83 (br. s, 2H, 2NH), 4.52 (m, 4H), 3.56 (m, 4H), 3.06 (s, 6H, N(CH ₃) ₂), 3.04 ppm (s, 6H, N(CH ₃) ₂) ppm.
¹³C-NMR	75 MHz, CD ₃ CN: δ = 164.8, 135.3, 132.2, 129.3, 126.4, 125.0, 123.2, 119.6, 58.2, 44.9, 36.7 ppm.
IR	$\tilde{\nu}$ = 3150 (w), 1695 (m), 1654 (m), 1594 (m), 1577 (m), 1441 (w), 1402 (w), 1342 (s), 1180 (vs), 1129 (s), 1051 (s), 857 (m), 810 (m), 742 (m), 651 (w), 599 (s), 570 (s), 510 (s) cm ⁻¹ .
CHNS	(C ₃₆ H ₃₀ F ₁₂ N ₆ O ₁₂ S ₄ , 1094.89 g/mol) gef. (ber.) C: 39.79% (39.49%), N: 7.55% (7.68%), H: 2.83% (2.76%), S: 11.35% (11.71%).

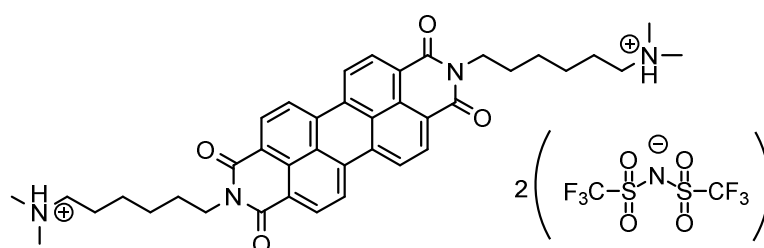
8.4.3.5 *N,N'*-Bis[3-(dimethylammonium)propyl]-3,4,9,10-perylendiimidbis(trifluormethan)-
sulfonimid **H₂PDI 3**



¹H-NMR	300 MHz, CD ₃ CN: δ = 8.16 (d, ³ <i>J</i> _{HH} = 8.0 Hz, 4H), 8.03 (d, ³ <i>J</i> _{HH} = 8.0 Hz, 4H), 7.08 (br. s, 2H, 2NH), 4.19 (t, ³ <i>J</i> _{HH} = 6.3 Hz, 4H), 3.26 (m, 4H), 2.95 (s, 6H), 2.93 (s, 6H), 2.21 (m, 4H) ppm.
--------------------------	--

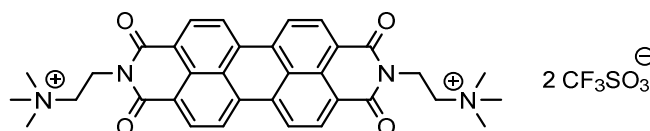
¹³C-NMR	75 MHz, CD ₃ CN: δ = 164.3, 134.7, 131.6, 129.0, 125.9, 124.5, 123.1, 119.6, 56.9, 44.3, 37.8, 24.2 ppm.
IR	$\tilde{\nu}$ = 3167 (m), 1689 (m), 1655 (s), 1594 (m), 1577(m), 1441 (w), 1334 (s), 1179 (vs), 1131 (s), 1051(s), 998 (m), 810 (m), 792 (m), 739 (m), 654 (m), 616 (m), 599 (s), 510 (s), 435 (m) cm ⁻¹ .
CHN	(C ₃₈ H ₃₄ F ₁₂ N ₆ O ₁₂ S ₄ , 1122.94 g/mol) gef. (ber.) C: 40.27% (40.64%), N: 7.30% (7.48%), H: 3.03% (3.05%).

8.4.3.6 *N,N'*-Bis[6-(dimethylammonium)hexyl]-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid
bis(trifluormethan)sulfonimid **H₂PDI 4**



¹H-NMR	300 MHz, CD ₃ CN: δ = 8.07 (d, ³ J _{HH} = 8.0 Hz, 4H, CH), 7.97 (d, ³ J _{HH} = 8.1 Hz, 4H, CH), 6.82 (br. s, 2H, 2NH), 4.05 (t, ³ J _{HH} = 7.3 Hz, 4H, 2NCH ₂), 3.09 (m, 4H, 2CH ₂), 2.84 (s, 3H, CH ₃), 2.82 (s, 3H, CH ₃), 1.74 (m, 8H, 4CH ₂), 1.48 (m, 8H, 4CH ₂) ppm.
¹³C-NMR	75 MHz, CD ₃ CN: δ = 163.5, 133.9, 131.0, 128.7, 125.4, 123.9, 123.0, 122.2, 59.1, 44.0, 40.9, 28.4, 27.2, 26.6, 25.0 ppm.
IR	$\tilde{\nu}$ = 3156 (m), 2939 (w), 2864 (w), 1692 (s), 1653 (s), 1594 (m), 1443 (m), 1341 (s), 1175 (s), 1129 (s), 1050 (s), 854 (m), 809 (m), 789 (m), 742 (m), 612 (s), 596 (s), 809 (s) cm ⁻¹ .
CHNS	(C ₄₄ H ₄₆ F ₁₂ N ₆ O ₁₂ S ₄ , 1206.19 g/mol) gef. (ber.) C: 43.75% (43.78%), N: 6.99% (6.96%), H: 3.86% (3.48%), S: 10.41% (10.63%).

8.4.3.7 *N,N'*-Bis[2-(trimethylammonium)ethyl]-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid
trifluorsulfonat **Me₂PDI 2**

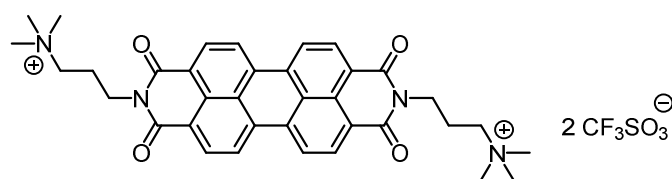


¹H-NMR	300 MHz, <i>d</i> ₆ -DMSO: δ = 8.55 (d, ³ J _{HH} = 8.1 Hz, 4H), 8.35 (d, ³ J _{HH} = 7.9 Hz, 4H), 4.62 - 4.38 (m, 4H), 3.81 - 3.56 (m, 4H), 3.29 (s, 18H) ppm.
¹³C-NMR	75 MHz, <i>d</i> ₆ -DMSO: δ = 162.6, 133.7, 130.7, 128.1, 125.0, 124.0, 122.1, 61.9, 52.6, 33.7 ppm.

IR $\tilde{\nu}$ = 3037 (w), 1696 (s), 1653 (s), 1594 (s), 1482 (w), 1439 (w), 1402 (w), 1364 (m), 1341 (m), 1255 (vs), 1224 (s), 1149 (vs), 1028 (vs), 923 (w), 853 (w), 810 (s), 745 (s), 635 (w), 573 (m), 517 (s), 443 (m) cm^{-1} .

CHNS ($\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_2$, 860.80 g/mol)
gef. (ber.) C: 49.75% (50.23%), N: 6.41% (6.51%), H: 3.56% (3.98%), S: 6.79% (7.45%).

8.4.3.8 *N,N'*-Bis[3-(dimethylammonium)propyl]-3,4,9,10-perylentetracarbonsäurediimid trifluorsulfonat **Me₂PDI 3**



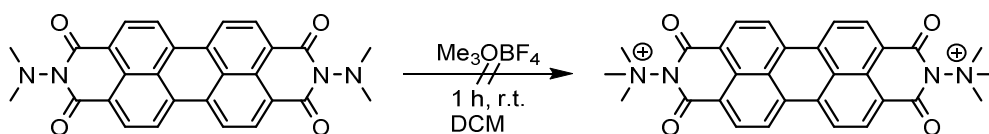
¹H-NMR 300 MHz, *d*₆-DMSO: δ = 8.83 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.1 Hz, 4H), 8.54 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.9 Hz, 4H), 4.25 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.1 Hz, 4H), 3.60 - 3.49 (m, 4H), 3.40 (s, 4H), 3.13 (s, 18H) ppm.

¹⁹F-NMR *d*₆-DMSO: δ = -78.0 ppm.

IR $\tilde{\nu}$ = 3044 (w), 2967 (w), 1692 (s), 1652 (vs), 1595 (s), 1482 (w), 1440 (w), 1343 (s), 1253 (vs), 1148 (vs), 1029 (vs), 969 (w), 924 (w), 854 (w), 809 (m), 746 (m), 635 (vs), 572 (m), 517 (s), 434 (m) cm^{-1} .

CHN ($\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_2$, 888.85 g/mol)
gef. (ber.) C: 50.86% (51.35%), N: 6.19% (6.30%), H: 4.46% (4.31%), S: 7.19% (7.21%).

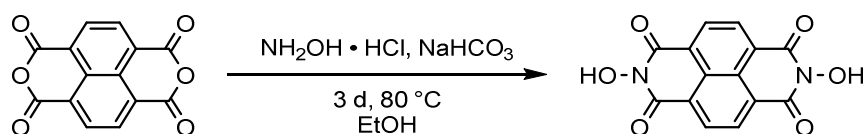
8.4.3.9 Versuch der Methylierung von *N,N'*-Bis[2-(dimethylamino)ethyl]-3,4,9,10-perylen-tetracarbonsäurediimid



PDH 2 (90 mg, 0.19 mmol, 1.0 eq) wurde in 10 mL DCM suspendiert und mit Trimethyloxoniumtetrafluorborat (1 M in DCM, 0.4 mL, 0.40 mmol, 2.1 eq) 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der verbliebene rote Feststoff in Acetonitril gelöst. Es konnte keine Methylierung der Aminogruppen beobachtet werden. Das ¹H-NMR-Spektrum ist deckungsgleich mit dem bereits charakterisierten, zweifach protonierten *N,N'*-Bis(dimethylamino)-perylendiimid.^[163, 168]

8.4.4 Naphthalindiimide

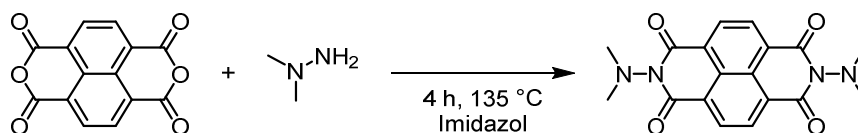
8.4.4.1 *N,N'*-Dihydroxynaphthalintetracarbonsäurediimid



Naphthalindianhydrid (1.25 g, 4.7 mmol, 1.0 eq) wurde in 100 mL Ethanol suspendiert, mit NaHCO_3 (1.17 g, 14.0 mmol, 3.0 eq) und Hydroxylammoniumchlorid (0.97 g, 14.0 mmol, 3.0 eq) versetzt und 3 d unter Rückfluss gerührt. Die braune Suspension wurde mit 2 M Salzsäure versetzt, das ausgefallene Rohprodukt filtriert und mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen.

Ausbeute 1.35 mg (4.53 mmol, 97%) gelber Feststoff.
 $^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, d_5 -Pyridin: δ = 8.87 (s, 8H) ppm.
 $^{13}\text{C-NMR}$ 75 MHz, d_5 -Pyridin: δ = 161.4, 131.3, 128.3, 126.5 ppm.
MS ESI-HRMS(+) ($\text{DCMC}_{14}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{H}^+$): gef. (ber.) m/z = 321.0115 (321.0018).
CHN ($\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6$, 298.21 g/mol)
gef. (ber.) C: 56.23% (56.39%), N: 9.23% (9.39%), H: 2.01% (2.03%).

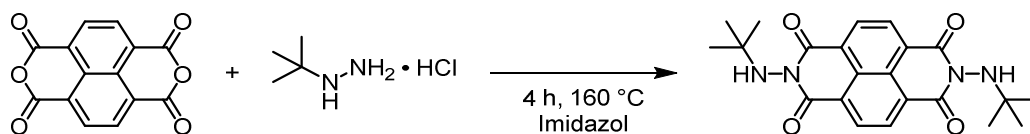
8.4.4.2 *N,N'*-Bis(dimethylamino)naphthalintetracarbonsäurediimid NDH 1



Naphthalindianhydrid (1.0 g, 3.7 mmol, 1.0 eq) und *N,N*-Dimethylhydrazin (0.6 mL, 8.2 mmol, 2.2 eq) wurden in 2 g Imidazol 4 h bei 135°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in 10 mL Ethanol suspendiert und mit 100 mL 5 M Salzsäure versetzt. Die grün-braune Suspension wurde filtriert und das Rohprodukt mit Ethanol und Diethylether gewaschen.

Ausbeute 0.94 mg (2.68 mmol, 72%) gelber Feststoff.
 $^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, CDCl_3 : δ = 8.77 (s, 8H), 3.12 (s, 24H) ppm.
 $^{13}\text{C-NMR}$ 75 MHz, CDCl_3 : δ = 162.7, 131.4, 127.7, 126.6, 44.0 ppm.
MS ESI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4\text{H}^+$): gef. (ber.) m/z = 353.1243 (353.1244).
CHN ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$, 352.35 g/mol)
gef. (ber.) C: 61.12% (61.36%), N: 15.70% (15.90%), H: 4.44% (4.58%).

8.4.4.3 *N,N'*-Bis(*tert*-butylamino)naphthalintetracarbonsäurediimid **NDH 2**



Naphthalindianhydrid (1.0 g, 3.7 mmol, 1.0 eq) und *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid (1.0 g, 8.2 mmol, 2.2 eq) wurden in 5 g Imidazol 4 h bei 160 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 10 mL Ethanol suspendiert und mit 100 mL 5 M Salzsäure versetzt. Die grün-braune Suspension wurde filtriert, das Rohprodukt mit Ethanol und Diethylether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute 1.0 g (2.4 mmol, 64%) gelber Feststoff.

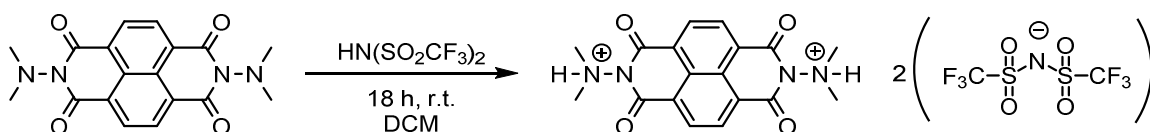
¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.80 (s, 8H), 1.24 (s, 36H) ppm.

¹³C-NMR 75 MHz, CDCl₃: δ = 163.1, 131.7, 127.1, 126.3, 58.0, 28.5 ppm.

MS ESI-HRMS(+) (DCM, C₂₂H₂₄N₄O₄H⁺): gef. (ber.) m/z = 409.1871 (409.1870).

CHN gef. (ber.) C: 64.22% (64.69%), N: 13.65% (13.72%), H: 5.71% (5.90%).

8.4.4.4 *N,N'*-Bis(dimethylammmonium)naphthalintetracarbonsäurediimid- bis(trifluormethan)sulfonimid **H₂NDH 1**



NDH 1 (0.07 g, 0.18 mmol, 1.0 eq) und HTFSI (0.14 g, 0.51 mmol, 2.8 eq) wurden in 10 mL DCM 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und das Produkt in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Ausbeute 0.15 g (0.17 mmol, 93%) gelber Feststoff.

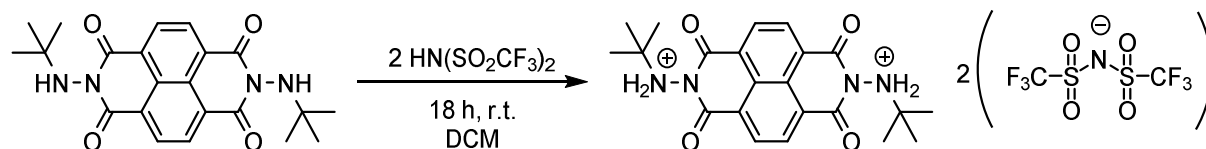
¹H-NMR 300 MHz, CD₃CN: δ = 11.47 (s, 2H, 2NH), 8.91 (s, 4H), 3.66 (s, 12H).

¹⁹F-NMR 75 MHz, CD₃CN: δ = −81.1 ppm.

CHNS (C₂₂H₁₈F₁₂N₆O₁₂S₄, 914.63 g/mol) gef. (ber.)

C: 28.58% (28.89%), N: 9.06% (9.20%), H: 1.98% (1.88%), S: 14.09% (14.04%).

8.4.4.5 *N,N'*-Bis(*tert*-butylammonium)naphthalintetracarbonsäurediimid-
bis(trifluormethan)sulfonimid **H₂NDH 2**



NDH 2 (0.11 g, 0.26 mmol, 1.0 eq) und HTFSI (0.22 g, 0.80 mmol, 3.1 eq) wurden in 10 mL DCM 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Feinvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und das Produkt in Form eines gelben Feststoffs erhalten.

Ausbeute 0.24 g (0.25 mmol, 96%) gelber Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CD₃CN: δ = 10.24 (s, 4H, 2NH₂), 8.89 (s, 4H), 1.57 (s, 18H) ppm.

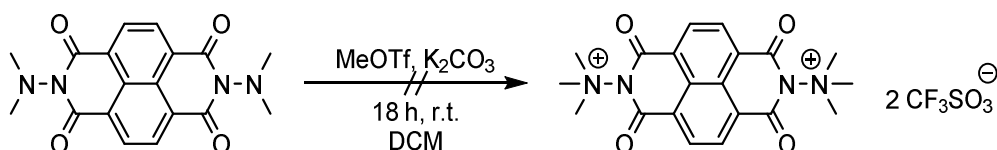
¹³C-NMR 75 MHz, CD₃CN: δ = 160.0, 132.4, 126.3, 126.1, 70.9, 24.7 ppm.

¹⁹F-NMR 282 MHz, CD₃CN: δ = -81.1 (s) ppm.

CHNS (C₂₆H₂₆F₁₂N₆O₁₂S₄, 970.74 g/mol) gef. (ber.)

C: 31.54% (32.17%), N: 8.48% (8.66%), H: 2.69% (2.70%), S: 13.27% (13.21%).

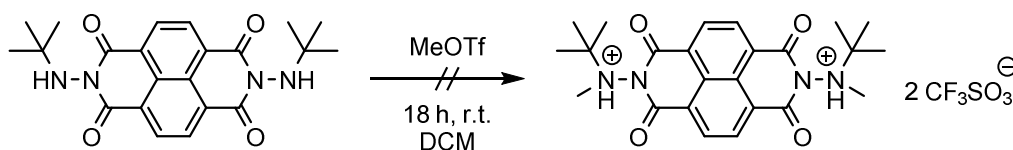
8.4.4.6 Versuchte Methylierung von **NDH 1**



NDH 1 (17 mg, 0.05 mmol, 1.0 eq) und Kaliumcarbonat (27 mg, 0.20 mmol, 4.0 eq) wurden in 5 mL DCM mit Methyltriflat (0.55 mL, 0.60 mmol, 110 eq) versetzt und 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt, der Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen und in Acetonitril gelöst. Es wurde ein Produktgemisch erhalten, wobei das einfach methylierte Edukt massenspektrometrisch in Spuren nachgewiesen wurde.

MS APCI-HRMS(+) (MeCN, C₁₉H₁₉N₄H⁺): gef. (ber.) m/z = 367.1395 (367.1401).

8.4.4.7 Versuchte Methylierung von **NDH 2**



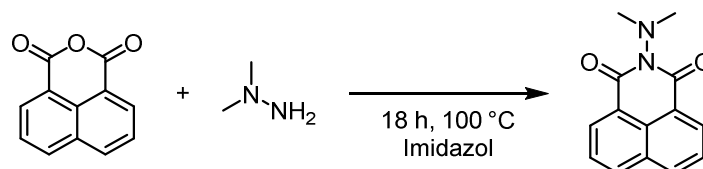
NDH 2 (50 mg, 0.12 mmol, 1.0 eq) wurde in 10 mL DCM mit Methyltriflat (0.05 mL, 0.46 mmol, 3.8 eq) versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildete sich sofort eine farblose Suspension. Diese wurde im Feinvakuum eingedampft und der Rückstand zweimal mit 15 mL *n*-Hexan gewaschen,

in Acetonitril aufgenommen und filtriert. Das ^1H -NMR-Spektrum ist deckungsgleich mit denen von **H₂NDH 2**.

^{19}F -NMR 282 MHz, CD_3CN : $\delta = -80.3$ (s) ppm.

8.4.5 Naphthalinimide

8.4.5.1 *N*-(Dimethylamino)naphthalindicarbonsäureimid **NMH 1**



Naphthalinahydrid (2.0 g, 10.1 mmol, 1.0 eq), *N,N*-Dimethylhydrazin (1.5 mL, 19.5 mmol, 1.9 eq) wurden in 10 g Imidazol 18 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die erstarrte Reaktionsmasse mit 50 mL Ethanol suspendiert und mit 50 mL 5 M Salzsäure versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute 1.8 g (7.2 mmol, 71 %) farbloser Feststoff.

^1H -NMR 300 MHz, CDCl_3 : $\delta = 8.62$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, $J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2H), 8.21 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 2H), 7.76 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H), 3.13 (s, 6H) ppm.

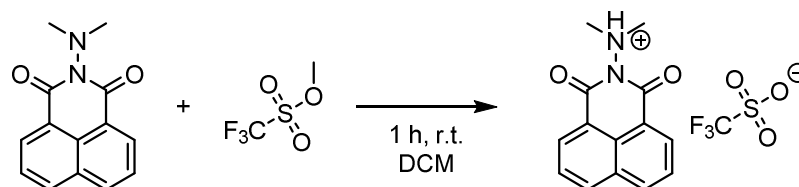
^{13}C -NMR 75 MHz, CDCl_3 : $\delta = 164.1$, 134.1, 131.8, 131.6, 128.1, 127.1, 123.71, 77.2, 44.0 ppm.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{H}^+$): gef. (ber.) $m/z = 241.0977$ (241.0972).

CHN ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$, 240.26 g/mol)
gef. (ber.) C: 69.98% (69.99%), N: 11.63% (18.66%), H: 5.06% (5.03%).

Smp. 194 °C.

8.4.5.2 Versuch der Methylierung von **NMH 1**

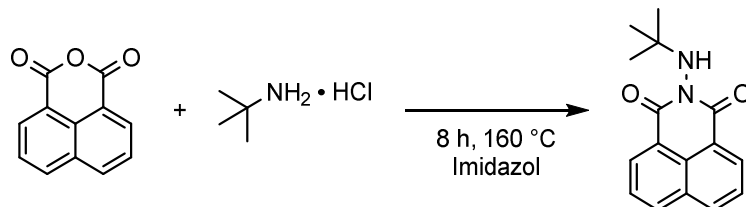


NMH 1 (80 mg, 0.33 mmol, 1.0 eq) wurde in 20 mL DCM gelöst und mit Methyltriflat (0.1 mL, 0.91 mmol, 2.8 eq) bei Raumtemperatur versetzt. Nach wenigen Minuten fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und mit DCM gewaschen wurde. Es wurde protoniertes Produkt erhalten.

Ausbeute 85 mg (0.23 mmol, 70%) farbloser Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CD₃CN: δ = 11.63 (s, 1H), 8.72 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, 2H), 8.55 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.4 Hz, 2H), 7.94 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 2H), 3.68 (s, 6H) ppm.

8.4.5.3 *N*-(*tert*-Butylamino)naphthalindicarbonsäureimid **NMH 2**



Naphthalinsäureanhydrid (5.70 g, 28.8 mmol, 1.0 eq) und *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid (3.60 g, 28.9 mmol, 1.0 eq) wurden in 15 g Imidazol 8 h bei 160 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die erstarrte Reaktionsmasse in 50 mL Ethanol suspendiert und mit 50 mL 5 M Salzsäure versetzt. Das ausgefallene Rohprodukt wurde abfiltriert, an Luft getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute 5.20 g (19.3 mmol, 67%) farbloser Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.61 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 2H), 8.22 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.3 Hz, 2H), 7.94 - 7.67 (m, 2H), 5.39 (s, 1H, NH), 1.24 (s, 9H) ppm.

¹³C-NMR 75 MHz, CDCl₃: δ = 164.4, 134.2, 131.8, 127.7, 127.2, 122.9, 57.7, 28.5 ppm.

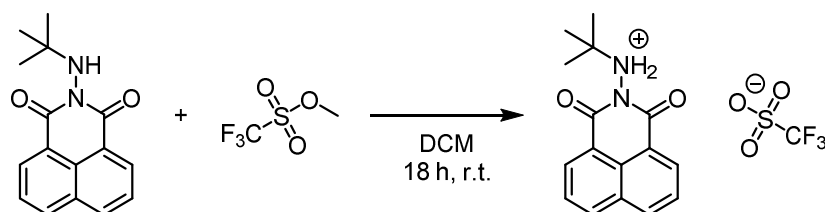
MS ESI-HRMS(+) (DCM, C₁₆H₁₆N₂O₂H⁺): gef. (ber.) m/z = 269.1281 (269.1285).

CHN (C₁₆H₁₆N₂O₂, 268.32 g/mol)

gef. (ber.) C: 71.69% (71.62%), N: 10.15% (10.44%), H: 5.91% (6.01%).

Smp. 168 °C.

8.4.5.4 Versuch der Methylierung von **NMH 2**

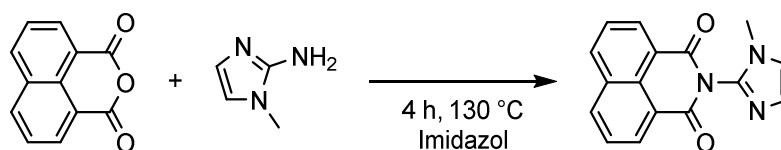


NMH 2 (100 mg, 0.37 mmol, 1.0 eq) wurde in 20 mL DCM gelöst und mit Methyltriflat (0.1 mL, 0.91 mmol, 2.5 eq) versetzt. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel der fluoreszierenden Lösung im Feinvakuum entfernt. Das Produkt wurde in seiner protonierten Form ohne weitere Aufarbeitung sauber erhalten.

¹H-NMR 300 MHz, CD₃CN: δ 10.12 (s, 2H, 2NH), 8.68 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.1 Hz, 2H), 8.55 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.4, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.0 Hz, 2H), 7.94 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.3, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, 2H), 1.54 (s, 9H) ppm.

¹³C-NMR 75 MHz, CD₃CN: δ 161.2, 136.6, 132.1, 127.4, 70.1, 24.7 ppm.

8.4.5.5 *N*-(1-Methylimidazol-2-yl)naphthalindicarbonsäureimid



Naphthalinanhydrid (0.5 g, 2.5 mmol, 1.0 eq) und 2-Amino-*N*-methylimidazol (0.38 g, 3.8 mmol, 1.5 eq) wurden in 3 g Imidazol 4 h bei 130 °C gerührt. Die erhaltene Masse wurde mit Ethanol suspendiert und mit 100 mL 2 M Salzsäure versetzt. Die Lösung wurde mit 2 M Natriumhydroxid-Lösung versetzt, bis ein rotbrauner Feststoff ausfiel. Dieser wurde filtriert, in Ethanol aufgenommen und die Suspension erneut filtriert. Das Filtrat wurde im Feinvakuum eingedampft und das Produkt erhalten.

Ausbeute 0.40 g (0.16 mmol, 57%) hellbrauner Feststoff.

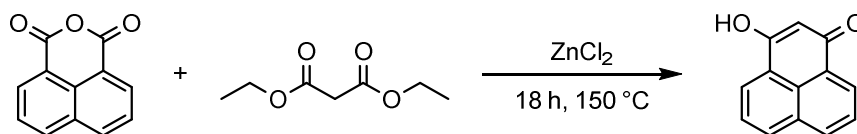
¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.65 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3, $^4J_{\text{HH}}$ = 0.8 Hz, 2H), 8.43 - 8.24 (m, 2H), 7.96 - 7.72 (m, 2H), 7.20 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.2 Hz, 1H), 7.07 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.1 Hz, 1H), 3.55 (s, 3H) ppm.

¹³C-NMR 75 MHz, CDCl₃: δ = 164.0, 134.9, 132.0, 131.9, 128.8, 127.9, 127.1, 122.2, 121.5, 32.4 ppm.

MS ESI-HRMS(+) (DCM, C₁₆H₁₁N₃O₂H⁺): gef. (ber.) m/z = 278.0920 (278.0924).

8.4.6 Phenalene

8.4.6.1 3-Hydroxyphenalene-1-on



Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.^[321, 332]

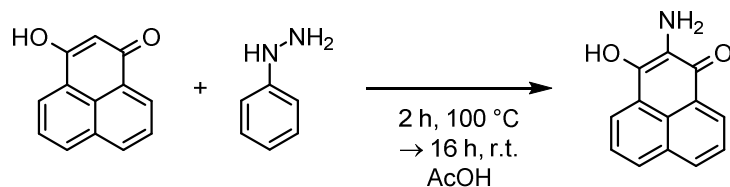
Naphthalinanhydrid (7.2 g, 36 mmol, 1.0 eq), Malonsäurediethylester (25.0 ml, 164 mmol, 4.5 eq) und Zinkdichlorid (7.5 g, 55.0 mmol, 1.5 eq) wurden 18 h bei 150 °C gerührt. Das erstarrte Produktgemisch wurde langsam mit Wasser versetzt, suspendiert, filtriert und mit Wasser gewaschen. Der braune Feststoff wurde in Ammoniaklösung (5%) aufgenommen, filtriert und das Produkt mit Essigsäure aus dem Filtrat gefällt. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt erhalten.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit Literaturwerten überein.^[321, 332]

Ausbeute 5.70 g (28.9 mmol, 86%) gelber Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, d₆-DMSO: δ = 8.29 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 4H), 7.76 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 6.00 (s, 1H) ppm.

8.4.6.2 2-Amino-3-hydroxyphenalen-1-on



Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.^[332]

3-Hydroxyphenalen-1-on (0.50 g, 1.80 mmol, 1.0 eq) wurde in 15 mL Eisessig suspendiert, mit Phenylhydrazin (1.25 mL, 12.7 mmol, 7.0 eq) versetzt, 2 h bei 110°C und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die braune Suspension wurde mit weiteren 10 mL Eisessig versetzt, zentrifugiert und der Niederschlag zweimal mit 5 mL Eisessig gewaschen. Der Rückstand wurde in Ethanol suspendiert, filtriert, mit Ethanol gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute 0.12 g (0.55 mmol, 30%) brauner Feststoff

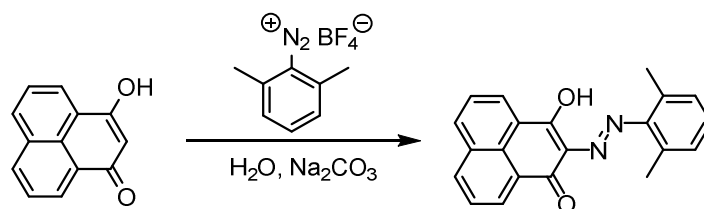
¹H-NMR 300 MHz, d₆-DMSO: δ = 8.25 (br. s, 2H), 8.12 (br. s, 2H), 7.68 (br. s, 2H), 3.33 (br. s, 2H, NH₂) ppm.

MS ESI-HRMS(–) (C₁₃H₈NO[–]): gef. (ber.) m/z = 210.0547 (210.0550).

IR $\tilde{\nu}$ = 2954 (w), 2576 (w), 1937 (w), 1625 (w), 1572 (w), 1511 (s), 1477 (s), 1413 (s), 1380 (s), 1214 (m), 1124 (w), 1018 (w), 898 (w), 853 (w), 764 (m), 690 (w), 645 (w), 551 (m) cm^{–1}.

CHN (C₁₃H₉NO, 211.06 g/mol)
gef. (ber.) C: 74.60% (73.92%), N: 6.35% (6.63%), H: 4.28% (4.30%).

8.4.6.3 2-((2,6-Dimethylphenyl)diazenyl)-3-hydroxy-phenalen-1-on



2,6-Dimethylphenyldiazoniumtetrafluorborat wurde vor der Synthese frisch hergestellt.^[333]

2,6-Dimethylphenyldiazoniumtetrafluorborat (8.90 g, 40.5 mmol, 6.0 eq) wurde zu Hydroxy-phenalen-1-on (1.30 g, 5.75 mmol, 1.0 eq) in 10 mL wässriger 10%iger NaCO₃-Lösung gegeben und das Reaktionsgemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Suspension wurde filtriert, der

Filterkuchen mit Diethylether gewaschen, in DCM gelöst und filtriert. Nach Eindampfen des Filtrats im Feinvakuum wurde das Produkt erhalten.

Ausbeute 0.70 g (2.13 mmol, 32%) gelber Feststoff.

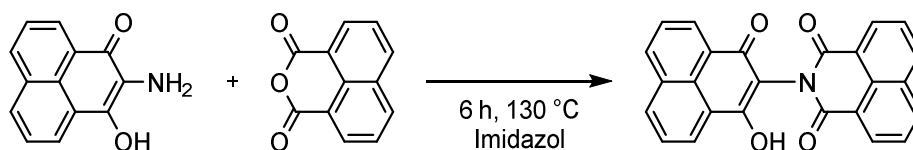
¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 16.36 (br. s, 1H), 8.72 (dd, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 8.64 (dd, ³J_{HH} = 7.3, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 8.24 (dd, ³J_{HH} = 4.9, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 8.21 (dd, ³J_{HH} = 4.9, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H), 7.76 (td, ³J_{HH} = 7.7, ³J_{HH} = 4.2 Hz, 2H), 7.18-7.11 (m, 3H), 2.62 (s, 6H) ppm.

¹³C-NMR 75 MHz, CDCl₃): δ = 182.1, 180.8, 134.7, 134.1 (2x), 132.7, 130.9, 130.0, 129.8, 129.2, 127.6, 127.0, 126.6, 19.9 ppm.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, C₂₁H₁₆N₂O₂H⁺): gef. (ber.) m/z = 329.1282 (329.1284)

IR $\tilde{\nu}$ = 3050 (w), 2961 (w), 2916 (w), 1653 (m), 1580 (m), 1501 (m), 1471(m), 1432 (m), 1375 (m), 1309 (m), 1275 (m), 1178 (m), 1092 (w), 1061 (m), 1032 (m), 941 (w), 878 (m), 845 (w), 771 (s), 689 (w), 540 (w), 461 (m), 424 (w) cm⁻¹.

8.4.6.4 2-(Naphthalindicarbonsäureimid)-3-hydroxy-phenalen-1-on



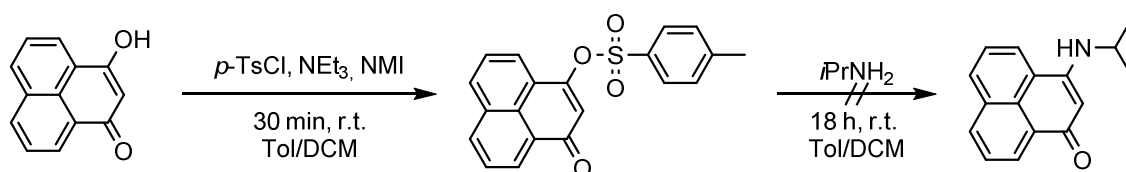
2-Amino-3-hydroxy-1H-phenalen-1-on (100 mg, 0.5 mmol, 1.0 eq) und Naphthalinanhydrid (100 mg, 0.5 mmol, 1.0 eq) wurden in 0.5 g Imidazol 6 h bei 130 °C gerührt und anschließend mit 2 M Salzsäure gewaschen. Das Reaktionsprodukt wurde mit 10%iger Natronlauge aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit 2 M Salzsäure versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde isoliert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute 80 mg (0.2 mmol, 41%) farbloser Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, d₆-DMSO: δ = 11.79 (s, 1H), 8.59 - 8.52 (4H), 8.43 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4H), 7.94 (dd, ³J_{HH} = 8.1, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H), 7.86 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H) ppm.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, C₂₅H₁₃NO₄H⁺): gef. (ber.) m/z = 392.0917 (392.0917).

8.4.6.5 1-Oxo-3-tosylphenalen



3-Hydroxyphenalen-1-on (0.27 g, 0.13 mmol, 1.0 eq) und *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (0.23 g, 0.17 mmol, 1.2 eq) wurden in 10 mL Toluol und 5 mL DCM zusammen mit Triethylamin (0.17 mmol, 1.7 mmol, 1.2 eq) und *N*-Methylimidazol (0.09 mL, 1.7 mmol, 1.2 eq) 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die grünbraune Reaktionslösung wurde mit Isopropylamin (0.24 mL, 0.13 mmol, 1.0 eq) versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Feinvakuum entfernt und der Rückstand wurde mit 1 M Salzsäure und heißem Ethanol gewaschen. Als Hauptprodukt wurde 1-Oxo-3-tosylphenalen isoliert und als Nebenprodukte Mono(*iso*-propylamino)-phenalen und Di(*iso*-propylamino)phenalen aus dem Filtrat massenspektrometrisch nachgewiesen.

Ausbeute 90 mg (0.26 mmol, 19%) beiger Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.59 (dd, ³*J*_{HH} = 7.4, ⁴*J*_{HH} = 1.2 Hz, 1H), 8.22 (dd, ³*J*_{HH} = 8.1, ⁴*J*_{HH} = 1.1 Hz, 1H), 8.10 (dd, ³*J*_{HH} = 7.8, ³*J*_{HH} = 3.3 Hz, 2H), 8.01 - 7.84 (m, 2H), 7.81 - 7.73 (m, 1H), 7.63 (dd, ³*J*_{HH} = 8.3, ³*J*_{HH} = 7.4 Hz, 1H), 7.37 (d, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, 2H), 6.45 (s, 1H), 2.45 (s, 3H) ppm.

¹³C-NMR 75 MHz, CDCl₃: δ = 146.3, 135.5, 133.4, 132.4, 132.1, 130.7, 130.2, 128.7, 128.6, 128.0, 127.2, 126.4, 124.0, 117.9, 21.8 ppm.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, C₂₀H₁₄O₄SH⁺): gef. (ber.) *m/z* = 321.0115 (351.0686).

Amino-Phenalene:

APCI-HRMS(+) (DCM, C₁₆H₁₆NOH⁺): gef. (ber.) *m/z* = 238.1229 (238.1226).

APCI-HRMS(+) (DCM, C₁₉H₂₂N₂H⁺): gef. (ber.) *m/z* = 279.1858 (279.1856).

8.4.6.6 3-Aminophenalen-1-imin



Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.^[334]

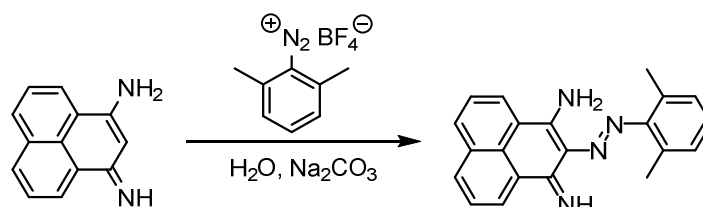
Naphthalin (5.0 g, 39.0 mmol, 1.0 eq), Malonsäuredinitril (2.8 g, 43.0 mmol, 1.1 eq), Aluminiumtrichlorid (30.0 g), und Natriumchlorid (6.0 g) wurden vermengt und 3 h bei 140 °C gerührt. Die schwarze Suspension wurde langsam mit Eiswasser versetzt und 16 h bei Raumtemperatur und 1 h unter Rückfluss gerührt. Die Suspension wurde heiß filtriert und der Rückstand mit kaltem Wasser

gewaschen. Der Filterkuchen wurde mit heißem Methanol extrahiert und das Filtrat im Feinvakuum eingedampft. Das Produkt wurde direkt weiter umgesetzt.

Ausbeute 2.2 g (11.3 mmol, 29%) schwarzer Feststoff.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, $C_{13}H_{10}N_2H^+$): gef. (ber.) $m/z = 195.0915$ (195.0917)

8.4.6.7 2-((2,6-Dimethylphenyl)diazenyl)-2H-phenalen-1,3-dion

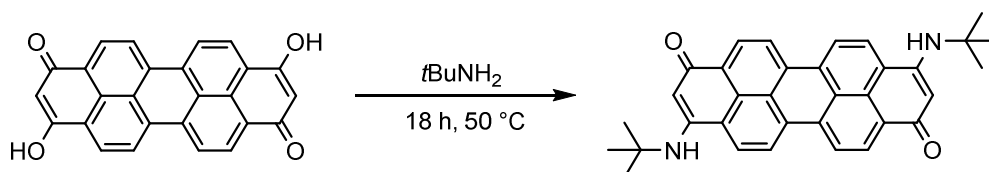


2,6-Dimethylphenyldiazoniumtetrafluorborat wurde vor der Synthese frisch hergestellt.^[333]

2,6-Dimethylphenyldiazoniumtetrafluorborat (3.40 g, 15.4 mmol, 6.0 eq) wurde portionsweise zu 3-Aminophthalal (0.50 g, 2.56 mmol, 1.0 eq) und Natriumcarbonat (0.27 g, 5.13 mmol, 2.0 eq) in Methanol gegeben und das Reaktionsgemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Zielprodukt konnte massenspektrometrisch nachgewiesen, aber nicht isoliert werden.

MS ESI-HRMS(+) (DCM, $C_{21}H_{18}N_4H^+$): gef. (ber.) $m/z = 327.1600$ (327.1604)

8.4.6.8 3,10-Bis(*tert*-butylamino)dibenzoperylen-1,8-dion

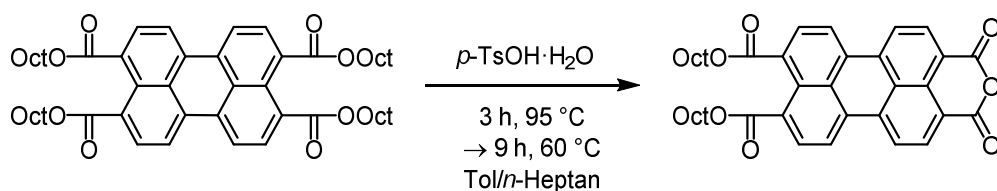


3,10-dihydroxydibenzoperylen-1,8-dion (50 mg, 0.13 mmol, 1.0 eq) wurde in 5 mL *tert*-Butylamin 18 h bei 50 °C gerührt. Das Zielprodukt konnte massenspektrometrisch nachgewiesen, aber nicht isoliert werden.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, $C_{34}H_{30}N_2O_2H^+$): gef. (ber.) $m/z = 499.2389$ (499.2380).

8.4.7 Perylenester

8.4.7.1 Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuremonoanhydrididdioctylester PDEA 1



Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.^[48] Die Ausbeute konnte von 79% auf 97% gesteigert werden.

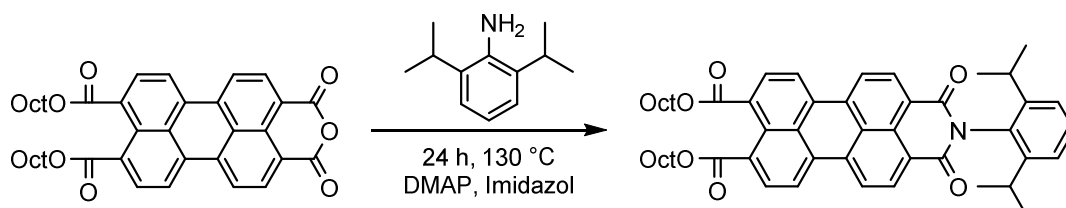
Perylen-3,4,9,10-tetraoctylester (10.0 g, 11.3 mmol, 10.0 eq) und *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (3.70 g, 11.4 mmol, 1.0 eq) wurden in 6 mL Toluol und 25 mL *n*-Heptan 3 h bei 95 °C gerührt. Die Suspension wurde mit 2 mL Toluol und 8 mL *n*-Heptan verdünnt und weitere 6 h bei 60 °C gerührt. Es wurden 50 mL Methanol zugegeben und das Reaktionsgemisch erneut 3 h bei 60 °C gerührt. Die Reaktionssuspension wurde filtriert und der Filterkuchen mit heißem Methanol gewaschen. Der zähe Feststoff wurde in 50 mL heißem Chloroform gelöst und mit Methanol gefällt, filtriert und im Feinvakuum getrocknet.

Die bestimmten spektroskopischen Daten stimmen mit Literaturwerten überein.^[48]

Ausbeute 7.0 g (11.1 mmol, 97%) roter Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.63 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 8.49 (2d, ³J_{HH} = 8.1, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 4H), 8.12 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 4.34 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 4H), 1.98 - 1.69 (m, 4H), 1.48 - 1.10 (m, 20H), 0.89 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H) ppm.

8.4.7.2 *N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuremonoimid-dioctylester



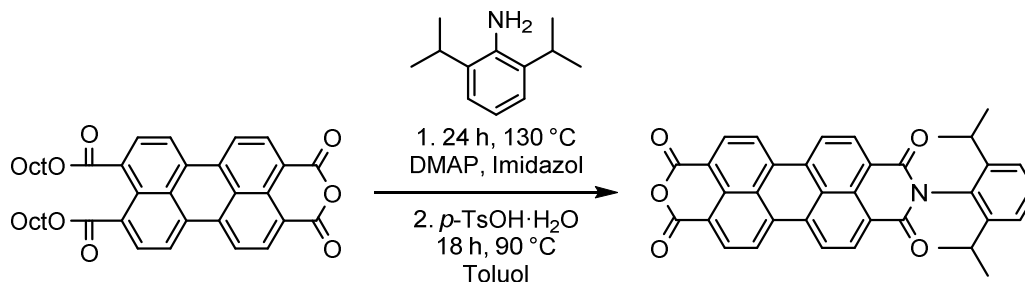
PDEA 1 (240 mg, 0.38 mmol, 1.0 eq), 4-Dimethylaminopyridin (50 mg, 0.38 mmol, 1.0 eq) und 2,6-Di-*iso*-propylanilin (0.1 mL, 0.50 mmol, 1.3 eq) wurden in 2.5 g Imidazol 24 h bei 130 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in 50 mL Wasser aufgenommen und das Produkt mit 400 mL Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel DCM)

Ausbeute 60 mg (0.08 mmol, 20%) roter Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃) δ = 8.71 (t, J_{HH} = 6.9 Hz, 2H), 8.56 (dd, J_{HH} = 11.0, J_{HH} = 8.2 Hz, 4H), 8.15 (d, J_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 7.54 - 7.44 (m, 1H), 7.34 (d, J_{HH} = 7.6 Hz, 2H), 4.35 (t, J_{HH} = 6.9 Hz, 4H), 2.84 - 2.65 (m, 2H), 1.89 - 1.73 (m, 4H), 1.39 - 1.25 (m, 50H), 1.17 (d, J_{HH} = 6.9 Hz, 12H), 0.92 - 0.84 (m, 6H) ppm.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, C₅₂H₅₉N₁O₆H⁺): gef. (ber.) m/z = 794.4408 (794.4415)

8.4.7.3 *N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäureimidanhydrid **PIA 2**



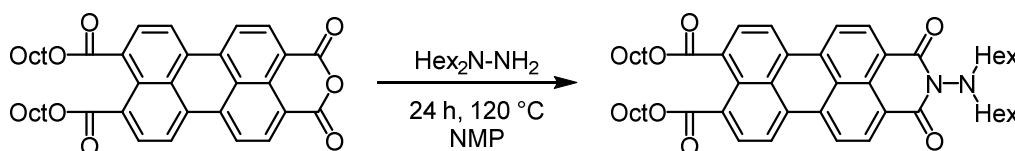
PDEA 1 (1.9 g, 3.0 mmol, 1.0 eq) und 2,6-Di-*iso*-propylanilin (0.8 mL, 4.0 mmol, 1.3 eq) wurden in 15 g Imidazol 24 h bei 130 °C gerührt, in Wasser suspendiert und mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der erhaltene Feststoff in 100 mL Toluol mit *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (2.0 g, 10.5 mmol, 3.5 eq) 18 h bei 90 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt, das Rohprodukt in Chloroform gelöst, mit 250 mL Ethanol gefällt und säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel DCM).

Ausbeute 0.42 g (0.76 mmol, 25%) roter Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.86 - 8.67 (m, 8H), 7.55 - 7.47 (m, 1H), 7.36 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 2H), 2.83 - 2.65 (m, 2H), 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 12H) ppm.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, C₃₆H₂₅N₁O₅H⁺): gef. (ber.) m/z = 552.1803 (552.1805).

8.4.7.4 *N*-(Dihexylamino)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuremonoimid-dioctylester

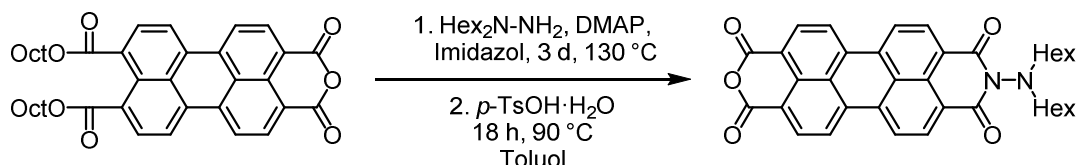


PDEA 1 (0.500 mg, 0.8 mmol, 1.0 eq), *N,N*-Dihexylhydrazin (280 mg, 1.2 mmol, 1.0 eq) und Essigsäure (0.3 mL, 4.7 mmol, 6.0 eq) wurden in 20 mL *N*-Methyl-2-pyrrolidon 24 h bei 120 °C gerührt. Die nicht fluoreszierende Reaktionslösung wurde mit 50 mL DCM versetzt, mit Wasser gewaschen und die organische Phase über Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute 460 mg (0.56 mmol, 70%) roter Feststoff.

¹H-NMR	300 MHz, CDCl ₃ : δ = 8.46 (d, ³ J _{HH} = 8.1 Hz, 2H), 8.26 - 8.16 (m, 4H), 7.94 (d, ³ J _{HH} = 7.9 Hz, 2H), 4.27 (t, ³ J _{HH} = 6.9 Hz, 4H), 3.38 - 3.24 (m, 4H), 1.90 - 1.64 (m, 4H), 1.53 - 1.07 (m, 36H), 0.81 (t, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, 6H), 0.75 (t, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, 6H) ppm.
¹³C-NMR	75 MHz, CDCl ₃ : δ = 168.2, 164.1, 135.4, 132.0, 131.8, 130.2, 129.1, 129.0, 128.2, 126.0, 125.3, 122.7, 122.5, 121.8, 65.9, 55.1, 31.8 (2C), 29.3, 29.2, 28.6, 27.8, 26.9, 26.0, 22.6, 22.6, 14.1, 14.0 ppm.
MS	APCI-HRMS(+) (DCM, C ₅₂ H ₆₈ N ₂ O ₆ H ⁺): gef. (ber.) m/z = 817.5149(817.5150).

8.4.7.5 *N*-(Dihexylamino)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäureimidanhydrid **PIA 1**



N-(Dihexylamino)perylenemonoimid-dioctylester (2.30 g, 3.6 mmol, 1.0 eq) *N,N*-Dihexylhydrazin (0.72 g, 3.6 mmol, 1.0 eq) und DMAP (0.45 g, 3.6 mmol, 1.0 eq) wurden in 17 g Imidazol 3 d bei 130 °C gerührt und anschließend im Feinvakuum von allen flüchtigen Bestandteile befreit. *para*-Toluolsulfonsäure-Hydrat (6.8 g, 36.0 mmol, 10.0 eq) und 25 ml Toluol wurden zugeben und die Reaktionslösung wurde 18 h bei 90 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand mit wässriger KOH-Lösung (5%) extrahiert. Aus der wässrigen Lösung wurde das Zielprodukt mit Essigsäure gefällt, filtriert und mit *n*-Pentan gewaschen.

Ausbeute 1.5 g (2.6 mmol, 73%) roter Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.83 - 8.25 (m, 1H), 3.50 - 3.14 (m, 1H), 1.63 - 1.43 (m, 1H), 1.43 - 1.32 (m, 1H), 1.32 - 1.16 (m, 1H), 0.82 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 1H) ppm.

¹³C-NMR 75 MHz, CDCl₃: δ = 163.9, 160.1, 136.42, 134.0, 133.8, 132.01, 129.5, 126.9, 124.9, 124.1, 123.4, 119.3, 55.2, 31.9, 28.0, 27.0, 22.7, 14.1 ppm.

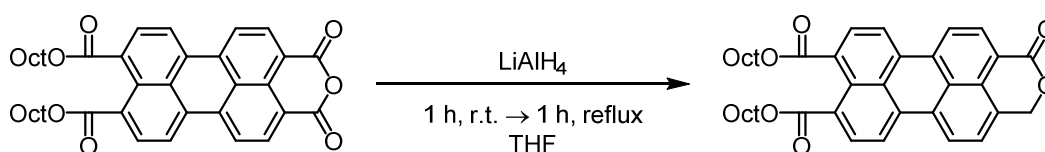
MS APCI-HRMS(+) (DCM, C₃₆H₃₄N₂O₅H⁺): gef. (ber.) m/z = 575.2542 (575.2540).

CHN (C₃₆H₃₄N₂O₅, 602.64 g/mol)

gef. (ber.) C: 79.19% (78.39%), N: 2.22% (N: 2.54%), H: 4.93% (H: 4.57%).

8.4.8 Selektive Reduktion von Perylenanhydridimiden und Perylendiesteranhydriden

8.4.8.1 2*H*-Tetrahydropyrano-2-on-perylendicarbonsäuredioctylester **PDE 1**



PDEA 1 (200 mg, 0.32 mmol, 1.0 eq) wurde in 11 mL THF suspendiert und mit LiAlH_4 (13 mg, 0.35 mmol, 1.1 eq) in 3 mL THF versetzt, 1 h bei Raumtemperatur und anschließend 1 h unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 5 mL wässriger, gesättigter NaHCO_3 -Lösung versetzt und mit Essigsäure neutralisiert. Der ausgefallene Feststoff wurde mit Wasser gewaschen, mit DCM extrahiert und über Kieselgel eluiert.

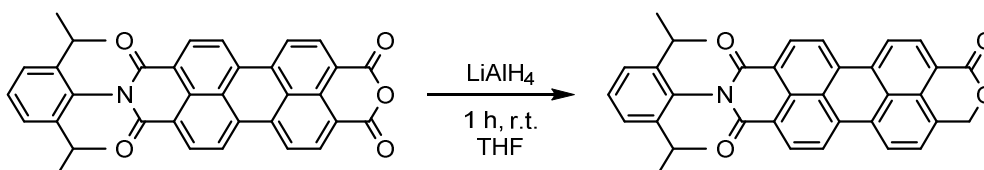
Ausbeute 130 mg (0.21 mmol, 67%) roter Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, CDCl_3 : δ = 8.40 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 1H), 8.34 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.1 Hz, 1H), 8.30 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 1H), 8.25 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 2H), 8.04 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.9 Hz, 2H), 7.40 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.7 Hz, 2H), 5.82 (s, 2H), 4.43 - 4.23 (m, 4H), 1.89 - 1.71 (m, 4H), 1.55 - 1.23 (m, 20H), 0.88 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ 126 MHz, CDCl_3 : δ = 168.5, 168.4, 163.7, 135.4, 133.3, 132.6, 131.2, 130.4, 130.2, 130.1, 129.9, 129.6, 129.5, 129.4, 129.3, 128.0, 126.5, 122.6, 121.9, 121.8, 121.4, 120.2, 119.8, 69.9, 65.8, 65.7, 31.8, 29.3, 29.2, 28.6, 26.0, 22.7, 14.1 ppm.

MS ESI-HRMS(–) ($\text{C}_{40}\text{H}_{43}\text{O}_6^-$) gef. (ber.) m/z = 619.3075 (619.3065).

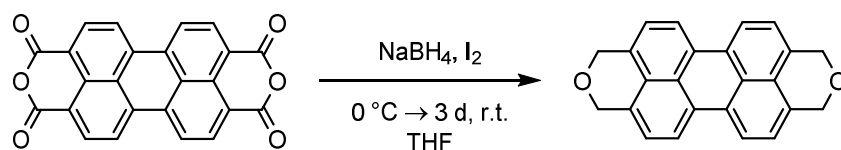
8.4.8.2 Tetrahydropyran-2-on-*N*-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)peryleneimid



PIA 2 (60 mg, 0.1 mmol, 1.0 eq) wurde bei 0 °C in 5 mL THF mit LiAlH_4 (4 mg, 0.1 mmol, 1.0 eq) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 10 mL Essigsäure (10%) versetzt, der Niederschlag filtriert, in Chloroform aufgenommen und über Kieselgel gereinigt. Das Zielprodukt konnte nicht sauber isoliert, aber massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

MS APCI-HRMS(–) ($\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{NO}_4^-$): gef. (ber.) m/z = 536.1870 (536.1870).

8.4.8.3 Bis(tetrahydropyrano)perylene



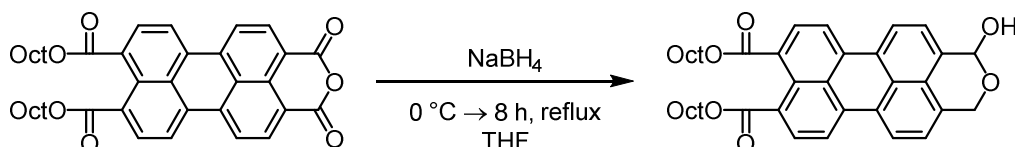
PTCDA (0.25 g, 0.64 mmol, 1.0 eq) und Natriumborhydrid (0.33 g, 7.6 mmol, 12 eq) wurden in 25 mL THF suspendiert und bei 0 °C langsam mit gelöstem Iod (1.0 g, 3.8 mmol, 6.0 eq) in 15 mL THF versetzt. Dabei wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 10 mL *n*-Pentan suspendiert und langsam mit Methanol versetzt, bis überschüssiges Natriumborhydrid neutralisiert wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde das Produkt mit 100 mL DCM extrahiert. Die gelbgrüne Lösung wurde über Kieselgel (Laufmittel DCM) eluiert. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit berichteten Werten des Zielprodukts überein.^[54]

Ausbeute 0.02 g (0.05 mmol, 9%) oranger Feststoff,

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.03 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 4H), 7.12 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 4H), 4.98 (s, 8H) ppm.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, C₂₄H₁₆O₂H⁺): gef. (ber.) m/z = 337.1221 (337.1223).

8.4.8.4 Tetrahydropyrano-2-hydroxy-perylendicarbonsäuredioctylester PDE 2



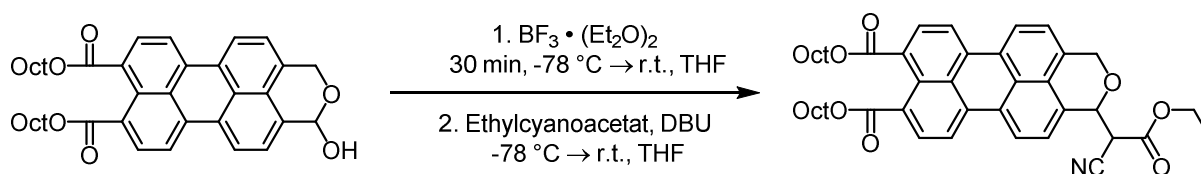
PDEA 1 (0.15 g, 0.24 mmol, 1.0 eq) und Natriumborhydrid (0.07 mg, 1.85 mmol, 7.7 eq) wurden bei 0 °C in 5 mL THF suspendiert und auf Raumtemperatur erwärmt. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wurde 8 h unter Rückfluss gerührt und säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel Chloroform/Aceton 10/1) gereinigt.

Ausbeute 90 mg (0.14 mmol, 57%) orangefarbener Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.00 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.9 Hz, 1H), 7.98 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.2 Hz, 1H), 7.92 - 7.83 (m, 4H), 7.37 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.7 Hz, 1H), 7.10 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 1H), 6.15 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.3 Hz, 1H, CHOH), 5.29 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 15.1 Hz, 1H, CH₂), 4.90 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 15.2 Hz, 1H, CH₂), 4.31 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 4H), 3.65 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.8 Hz, 1H, CHOH), 1.89 - 1.72 (m, 4H), 1.29 (m, 20H), 0.88 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$	75 MHz, CDCl_3 : δ = 168.9, 134.1, 133.9, 132.8, 132.4, 130.3, 130.2, 130.1, 129.4, 129.3, 129.0, 128.5, 126.7, 126.2, 123.5, 121.6, 121.6, 121.4, 119.4, 119.1, 92.8, 65.5, 62.1, 31.8, 29.3, 29.2, 28.7, 26.1, 22.7, 14.1 ppm.
MS	APCI-HRMS(–) ($\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{O}_6^-$): gef. (ber.) m/z = 605.3269 (605.3262).
IR	$\tilde{\nu}$ = 3438 (w), 3372 (w), 2955 (m), 2919 (s), 2851 (m), 1687 (s), 1585 (w), 1511 (w), 1466 (w), 1411 (w), 1300 (m), 1264 (vs), 1166 (vs), 1069 (vs), 1102 (m), 1041 (m), 948 (m), 844 (s), 834 (s), 807 (s) cm^{-1} .
UV/Vis	CHCl_3 : λ_{abs} = 468 nm.
PL	CHCl_3 , λ_{ex} = 350 nm: λ_{em} = 499 nm.

8.4.8.5 Tetrahydropyrano-2-(cyanoessigsäureethylester)perylendioctylester **PDE 4**



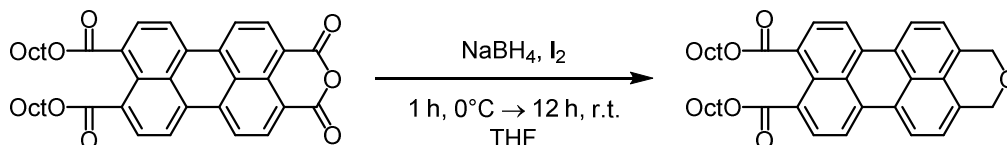
PDE 2 (50 mg, 0.08 mmol, 1.0 eq) wurde in 1 mL THF gelöst, bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit Bortrifluorid-Dietherat (50%ige Lösung, 100 μL , 0.33 mmol, 4.2 eq) 30 Minuten gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Cyanoessigsäureethylester (30 μL , 0.26 mmol, 3.2 eq) wurde in 0.5 mL THF mit DBU (30 μL , 0.26 mmol, 3.2 eq) 1 h bei Raumtemperatur gerührt und zur auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Reaktionslösung zugetropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h gerührt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel *n*-Pentan/Ethylacetat, 5/2).

Ausbeute	40 mg (0.16 mmol, 70%) roter Feststoff.
$^1\text{H-NMR}$	300 MHz, CDCl_3 , δ = 7.90 - 8.08 (m, 7H), 7.05 - 7.14 (m, 1H), 5.42 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.6 Hz, 1H, CHCN), 4.96 - 5.20 (m, 2H, CH_2COC), 4.42 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 2H, CH_2CH_3), 4.35 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 4H), 4.13 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, 2H, COCH), 1.76 - 1.85 (m, 4H), 1.25 - 1.52 (m, 23H), 0.88 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 6H) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$	75 MHz, CDCl_3 , δ = 168.8, 164.4, 133.9, 133.6, 131.9, 130.6, 130.3, 130.2, 130.1, 129.5, 129.4, 129.2, 128.8, 127.2, 127.1, 123.2, 121.9, 121.8, 121.4, 121.0, 119.5, 119.2, 114.3, 75.3, 67.7, 65.6, 63.5, 43.1, 31.9, 29.4, 29.3, 28.8, 26.2, 22.7, 14.2 ppm.
MS	LIFDI-HRMS(+) (DCM , $\text{C}_{45}\text{H}_{51}\text{N}_1\text{O}_7\text{H}^+$): gef. (ber.) m/z = 717.3666 (717.3636).
IR	$\tilde{\nu}$ = 2953 (m), 2922 (m), 2853 (m), 1747 (m), 1707 (s), 1588 (w), 1572 (w), 1458 (w), 1367 (m), 1301 (vs), 1260 (m), 1223 (s), 1160 (s), 1059 (m), 945 (m), 834 (m), 805 (m), 773 (m) cm^{-1} .
UV/Vis	CHCl_3 : λ_{abs} = 469 nm.
PL	CHCl_3 , λ_{ex} = 350 nm: λ_{em} = 497 nm.

CHN (C₄₅H₅₁N₁O₇, 745.87 g/mol)

gef. (ber.) C: 73.14% (75.28%), N: 1.71% (N: 1.95%), H: 7.30% (H: 7.18%).

8.4.8.6 Tetrahydropyranoperylendicarbonsäuredioctylester **PDE 3**



PDEA 1 (120 mg, 0.19 mmol, 1.0 eq) und Natriumborhydrid (60 mg, 1.59 mmol, 8.4 eq) wurden in 2.5 mL THF bei 0 °C suspendiert und mit Iod (151 mg, 0.59 mmol, 3.2 eq), gelöst in 1 mL THF, langsam versetzt, wobei eine Gasentwicklung beobachtet wurde. Nach 1 h wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 10 mL wässriger, gesättigter Natriumsulfit-Lösung versetzt und mit 20 mL Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und säulenchromatographisch über Kieselgel (Chloroform:Aceton 10:1) gereinigt.

Ausbeute 105 mg (0.17 mmol, 88%) roter Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.21 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 4H), 7.97 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H), 7.25 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 5.03 (s, 4H, CH₂OCH₂), 4.31 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H), 1.78 (quint, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 4H), 1.25 - 1.50 (m, 20H), 0.88 (m, 6H) ppm.

¹³C-NMR 75 MHz, CDCl₃, δ = 169.0, 134.9, 134.6, 130.7 (2C), 129.5, 129.0, 122.3 (2C), 121.8, 119.5 (2C), 69.4, 65.7, 32.2, 29.7, 29.6, 29.0, 26.4, 23.0, 14.2 ppm.

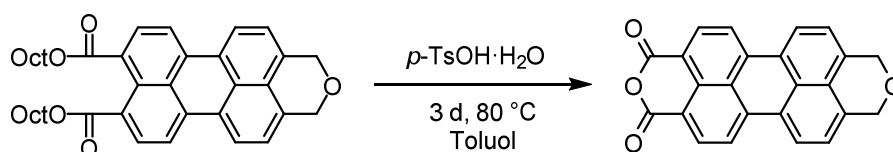
MS FD-HRMS(+) (DCM, C₄₀H₄₆O₅⁺): gef. (ber.) m/z = 606.3353 (606.3345).

IR $\tilde{\nu}$ = 2955 (m), 2919 (s), 2852 (m), 2851 (m), 1711 (vs), 1588 (w), 1467 (w), 1333(w), 1301 (w) 1261 (s), 1229 (w), 1208 (s), 1167 (vs), 1104 (m), 1037 (w), 949 (m), 931 (w), 843 (m) cm⁻¹.

UV/Vis CHCl₃: λ_{abs} = 471 nm.

PL CHCl₃, λ_{ex} = 350 nm: λ_{em} = 504 nm.

8.4.8.7 Tetrahydropyranoperylenanhydrid **PHA**



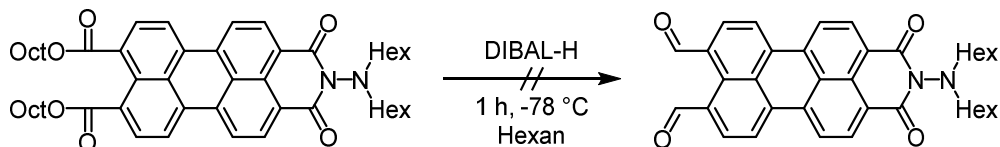
PDE 3 (820 mg, 1.35 mmol, 1.0 eq) und *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (1.37 g, 6.89 mmol, 5.1 eq) wurden in 20 mL Toluol gelöst, 3 d bei 80 °C gerührt und das Produkt abfiltriert.

Ausbeute 0.32 g (0.88 mmol, 65%) schwarzer Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, *d*₁-TFA-*d*: δ = 7.90 (d, ³*J*_{HH} = 8.4 Hz, 4H), 7.47 (d, ³*J*_{HH} = 8.4 Hz, 4H), 5.30 (s, 4H) ppm.

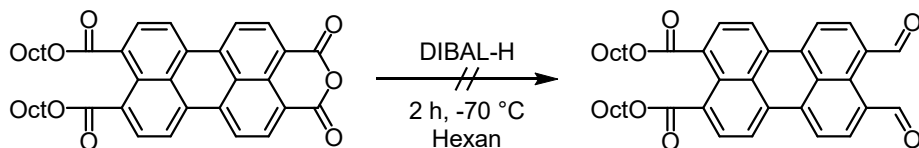
MS FD-HRMS(+) (DCM, C₂₄H₁₂O₄⁺): gef. (ber.) *m/z* = 364.0739 (364.0736).

8.4.8.8 Versuchte Reduktion von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureanhydriddiocylester



N-(Dihexylamino)perylenemonoimid-diocylester (220 mg, 0.27 mmol, 1.0 eq) wurde in 15 mL *n*-Hexan gelöst und bei –78 °C mit DIBAL-H (0.1 mL, 0.6 mmol, 2.2 eq) versetzt und 1 h gerührt. 15 mL 1 M Salzsäure wurden zugeben, das Produkt mit Chloroform extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und über Kiesegel (Laufmittel DCM) eluiert. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen belegen die vollständige Abspaltung der Hexylketten.

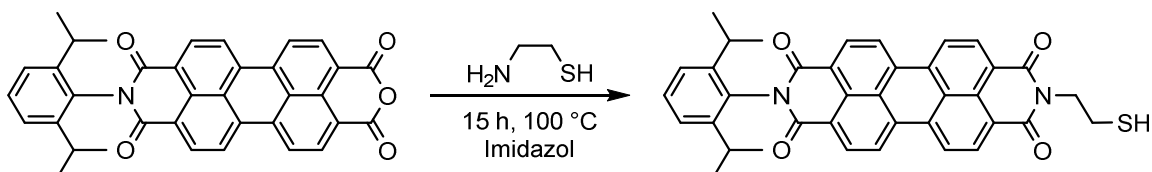
8.4.8.9 Versuchte Reduktion von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureanhydriddiocylester



PDEA 1 (0.18 g, 0.3 mmol, 1.0 eq) wurde in 10 mL *n*-Hexan bei –78 °C mit DIBAL-H (0.1 mL, 0.6 mmol, 2.0 eq) versetzt, für 2 h gerührt und mit 30 mL 2 M Salzsäure versetzt. Die wässrige Phase wurde mit 50 mL Chloroform extrahiert. Es fand nur eine geringe Umsetzung statt und **PDE 1** konnte in Spuren nachgewiesen werden.

8.4.9 Perylene mit Ankerfunktionen

8.4.9.1 *N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-*N'*-(2-mercaptoethyl)perylendiimid **PDI 5**



PIA 2 (0.13 g, 0.24 mmol, 1.0 eq) und 2-Aminoethanthiol (0.18 g, 2.4 mmol, 10.0 eq) wurden in 3.2 g Imidazol 15 h bei 100 °C gerührt. Das Produkt wurde in 20 mL Ethanol suspendiert, mit 25 mL 5%iger Salzsäure versetzt, der ausgefallene violette Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das

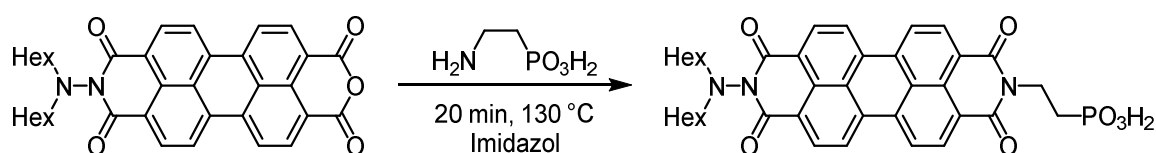
Produkt wurde nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel (Laufmittel DCM:*n*-Pentan 3:1) erhalten.

Ausbeute 25 mg (0.04 mmol, 17%) roter Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.75 - 8.53 (m, 8H), 7.48 - 7.38 (m, 1H), 7.28 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 4.72 - 4.43 (m, 2H), 3.18 - 3.10 (m, 2H), 1.11 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H) ppm.

MS ESI-HRMS(+) (DCM, C₃₈H₃₀N₂O₆SH⁺): gef. (ber.) m/z = 611.1998 (611.1999).

8.4.9.2 *N*-(Dihexylamino)-*N'*-(2-ethylphosphonsäure)perylendiimid **PDI 6**



PIA 1 (160 mg, 0.28 mmol, 1.0 eq) und 2-Aminoethanphosphorsäure (70 mg, 0.56 mmol, 2.0 eq) wurden 2 d bei 100 °C in 2 g Imidazol gerührt und anschließend mit 40 mL Methanol/2 M Salzsäure (1/1) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit 100 mL Methanol/2 M Salzsäure (1/1) gewaschen und an Luft getrocknet. Zur weiteren Aufarbeitung wurden Teile des Produkts in 2 M Natronlauge gelöst und durch Zugabe von THF als Dinatriumsalz gefällt.

Ausbeute 170 mg (0.26 mmol, 91%) roter Feststoff.

¹H-NMR ¹H NMR (300 MHz, d₁-TFA: δ = 9.10 - 8.88 (m, 8H), 5.04 - 4.75 (m, 2H), 4.42 (br. s, 4H), 2.79 (dt, ²J_{PH} = 19.0, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H), 1.98 - 1.77 (m, 4H), 1.54 (m, 4H), 1.42 - 1.29 (m, 8H), 0.92 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H) ppm.

¹³C-NMR 75 MHz, d₁-TFA: δ = 167.7, 137.3, 135.1, 127.2, 126.3, 124.8, 67.7, 61.8, 32.6, 27.0, 26.2, 23.6, 13.9 ppm.

Auf Grund der geringen Löslichkeit des Produkts konnten die quartären ¹³C-Signale nicht beobachtet werden.

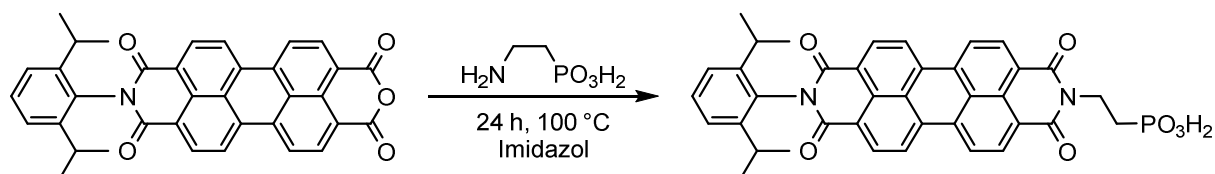
³¹P-NMR 101 MHz, d₁-TFA: δ = 34.7 ppm.

MS ESI-HRMS(−) (C₃₈H₃₉N₃O₇P[−]): gef. (ber.) m/z = 680.2529 (680.2531).

CHN (C₃₈H₃₈N₃O₇PNa₂, 725.69 g/mol)

gef. (ber.) C: 63.28% (62.89%), N: 5.73% (5.79%), H: 5.65% (5.28%).

8.4.9.3 *N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-*N'*-(2-ethylphosphonsäure)perylendiimid **PDI 7**



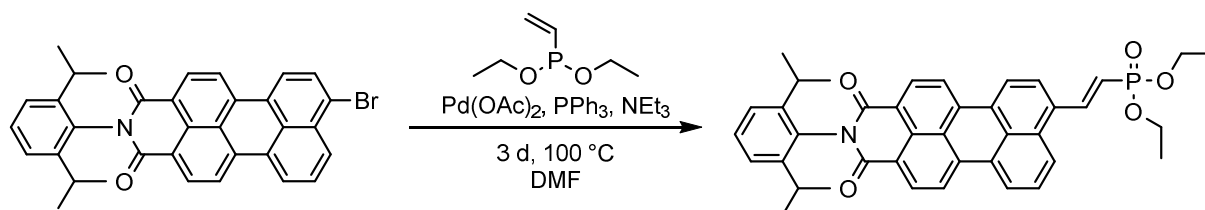
PIA 2 (120 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq) und 2-Aminoethanphosphorsäure (50 mg, 0.4 mmol, 2.0 eq) wurden 1 d bei 100 °C in 1 g Imidazol gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 30 mL Methanol/2 M Salzsäure (1/1) versetzt, filtriert und der Filterkuchen mit Wasser, Methanol und Diethylether gewaschen. Das Produkt konnte nicht sauber isoliert werden. Als Verunreinigung lag 2,9-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-perylendiimid vor, das bereits im Edukt enthalten war.

¹H-NMR 300 MHz, *d*₁-TFA): δ 9.17 - 8.89 (m, 8H), 7.73 - 7.63 (m, 1H), 7.56 (t, ³*J*_{HH} = 9.3 Hz, 2H), 4.89 (dd, ²*J*_{PH} = 16.3, ³*J*_{HH} = 4.3 Hz, 2H), 2.91 - 2.70 (m, 4H), 1.29 (d, ³*J*_{HH} = 6.8, 12H) ppm.

³¹P-NMR 101 MHz, *d*₁-TFA): δ = 34.9 ppm.

MS ESI-HRMS(–) (C₃₈H₃₀N₂O₇P[–]): gef. (ber.) *m/z* = 657.1784 (657.1785).

8.4.9.4 *N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-8-(2-vinyldiethylphosphonat)perylendiimid **PMI 2**



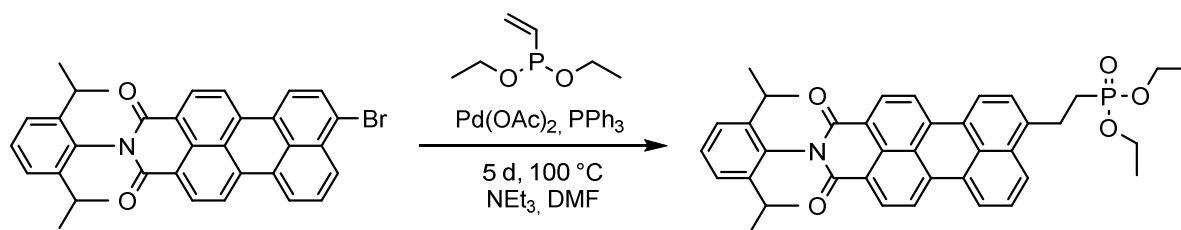
8-Bromo-*N*-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)perylendiimid (80 mg, 0.14 mmol, 1.0 eq), Diethylvinylphosphonat (80 mg, 0.54 mmol, 3.9 eq), Triphenylphosphin (8 mg, 0.03 mmol, 0.1 eq), Triethylamin (0.1 mL, 0.50 mmol, 3.5 eq) und eine Spatelspitze Pd(OAc)₂ wurden in 5 mL DMF 3 d bei 100 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt, der Rückstand in 3 mL Chloroform aufgenommen und über Kieselgel gereinigt (Laufmittel *n*-Pentan:CHCl₃, 3:2). Als nicht abtrennbares Nebenprodukt wurde **PMI 3** identifiziert.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.69 (d, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, 1H), 8.60 - 8.50 (m, 2H), 8.29 (dd, ³*J*_{PH} = 15.6, ³*J*_{HH} = 6.7 Hz, 1H, CH-CH-P), 7.89 (d, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, 1H), 7.80 - 7.61 (m, 2H), 7.62 - 7.51 (m, 2H), 7.51 - 7.43 (m, 2H), 7.34 (d, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, 1H), 6.50 (t, ²*J*_{PH} = 16.3 Hz, 1H, CH-CH-P), 4.35 - 4.08 (m, 4H, OCH₂CH₃), 2.84 - 2.64 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 1.43 (t, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, 6H, OCH₂CH₃), 1.18 (d, ³*J*_{HH} = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂) ppm.

³¹P-NMR 101 MHz, CDCl₃: δ = 30.7 ppm.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, C₄₀H₃₈NO₅P⁺): gef. (ber.) *m/z* = 644.2576 (644.2560).

8.4.9.5 *N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-8-(2-ethyldiethylphosphonat)perylendiimid **PMI 3**



8-Bromo-*N*-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)peryleneimid (0.25 g, 0.44 mmol, 1.0 eq), Triethylamin (0.20 mL, 1.30 mmol, 3.0 eq), Triphenylphosphin (23 mg, 0.09 mmol, 0.2 eq) und Pd(OAc)₂ (10 mg, 0.04 mmol, 0.1 eq) wurden mit Diethylvinylphosphonat (0.4 mL, 2.20 mmol, 5.0 eq) versetzt in 5 mL DMF 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde mit 30 mL DCM verdünnt und säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Als nicht abtrennbare Verunreinigung wurde **PMI 2** identifiziert (20%).

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.67 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.5 Hz, 1H), 8.65 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.5 Hz, 1H), 8.52 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 1H), 8.50 - 8.39 (m, 3H), 8.13 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.4 Hz, 1H), 7.74 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 1H), 7.56 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.7 Hz, 1H), 7.51 - 7.42 (m, 1H), 7.34 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, 2H), 4.30 - 4.06 (m, 2H), 3.44 (td, J_{HH} = 9.5, J_{HH} = 5.1 Hz, 1H), 2.86 - 2.66 (m, 1H), 2.31 - 2.13 (m, 1H), 1.38 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 3H), 1.18 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 5H) ppm.

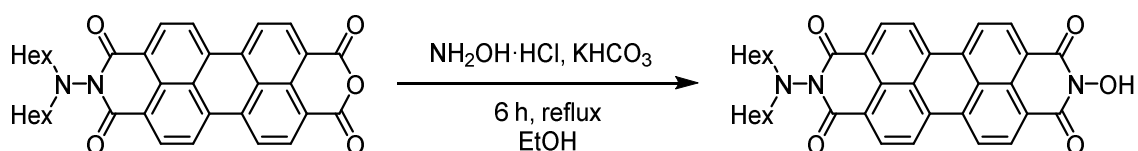
¹³C-NMR 75 MHz, CDCl₃: δ = 164.0, 145.7, 140.9, 137.6, 132.4, 132.2, 132.1, 131.9, 131.1, 130.0, 129.4, 128.6, 128.4, 127.3, 126.3, 124.0, 123.8 (2C), 121.1, 120.3, 120.0, 61.8 (d, J_{CP} = 6.5 Hz), 29.1, 24.0, 16.5 (d, J_{CP} = 5.8 Hz) ppm.

Auf Grund der geringen Löslichkeit konnten nicht alle ¹³C-Signale beobachtet werden.

³¹P-NMR 101 MHz, CDCl₃: δ = 29.5 ppm.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, C₄₀H₃₈NO₅PH⁺): gef. (ber.) m/z = 646.2717 (646.2717).

8.4.9.6 *N*-(Dihexylamino)-*N'*-hydroxyperylendiimid



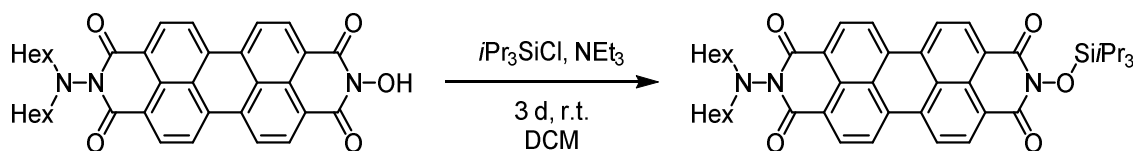
PIA 1 (0.42 g, 0.73 mmol, 1.0 eq), Hydroxylamin-Hydrochlorid (0.09 g, 1.22 mmol, 1.0 eq) und Kaliumhydrogencarbonat (0.14 g, 1.61 mmol, 2.2 eq) wurden in 30 mL Ethanol 6 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser versetzt, der ausgefallene Feststoff filtriert und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute 0.42 g (0.71 mmol, 97%) roter Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.69 (m, 8H), 3.36 (m, 4H), 1.49 (m, 4H), 1.23 (m, 12H), 0.82 (m, 6H) ppm.

MS ESI-HRMS(+) (DCM, C₃₆H₃₅N₃O₅H⁺): gef. (ber.) m/z = 590.2647 (590.2647).

8.4.9.7 *N*-(Dihexylamino)-*N'*-(tri-*iso*-propylsilyloxy)perylendiimid



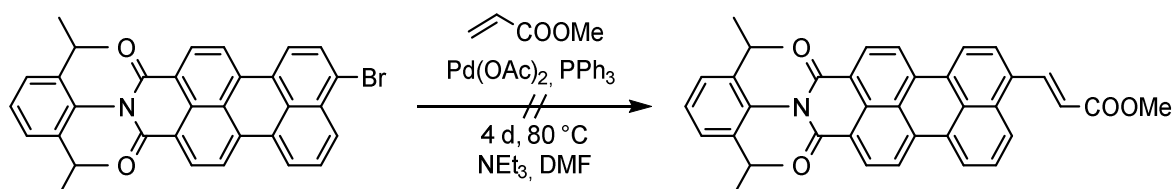
N-(Dihexylamino)-*N'*-hydroxyperylendiimid (310 mg, 0.53 mmol, 1.0 eq) wurde in 15 mL DCM gelöst und mit Triethylamin (0.1 mL, 0.80 mmol, 1.5 eq) versetzt. Dabei wurde eine Farbänderung von Rot nach Violett beobachtet. Tri-*iso*-propylsilylchlorid (0.17 mL, 0.80 mmol, 1.5 eq) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde säulen-chromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel *n*-Pentan/Chloroform, 10/1).

Ausbeute 0.31 g 0.42 mmol, 78%) roter Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ 8.67 (m, 8H), 3.42 - 3.28 (m, 4H), 1.71 - 1.08 (m, 37H), 0.82 (t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 6H) ppm.

MS ESI-HRMS(+) (DCM, C₄₅H₅₅N₃O₅SiH⁺): gef. (ber.) m/z = 746.3890 (746.3984).

8.4.9.8 Versuchte Synthese von *N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-8-(2-methylacrylat)perylen-diimid

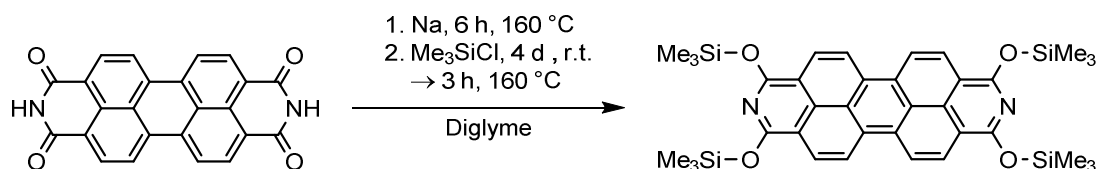


8-Bromo-*N*-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)peryleneimide (200 mg, 0.35 mmol, 1.0 eq), Triphenylphosphin (50 mg, 0.19 mmol, 0.5 eq), Pd(OAc)₂ (10 mg, 0.04 mmol, 0.1 eq) wurden in 10 mL DMF mit Triethylamin (0.05 mL, 0.35 mmol, 1.0 eq) und Methylacrylat (0.15 mL, 1.8 mmol, 5.0 eq) wurden 4 d bei 80 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in DCM aufgenommen und über Kieselgel gereinigt. Das Zielprodukt konnte nicht nachgewiesen werden.

8.5 Synthesevorschriften Dibenzoperylene

8.5.1 Tetrakis(trialkylsilyloxy)-2,9-diazadibenzoperylene

8.5.1.1 1,3,8,10-Tetrakis(trimethylsilyloxy)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 1



PTCDI (71.3 g, 183 mmol, 1.0 eq) und Natrium (18.4 g, 800 mmol, 4.4 eq) wurden in 400 mL Diglyme 6 h bei 160 °C gerührt. Trimethylsilylchlorid (140 mL, 1.10 mol, 6.0 eq) wurde innerhalb von 1 h in 35 mL-Portionen zugegeben und die Suspension 4 d bei Raumtemperatur und 3 h bei 160 °C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Feinvakuum entfernt, der Rückstand in DCM aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute 68.6 g (101 mmol, 55%) orangefarbener, leuchtender Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.65 (d, ³J_{HH} = 9.5 Hz, 4H), 8.28 (d, ³J_{HH} = 9.4 Hz, 4H), 0.57 (s, 36H, Si(CH₃)₃) ppm.

¹³C-NMR 75 MHz, CDCl₃: δ = 154.6, 134.4, 126.4, 124.3, 122.5, 120.0, 110.8, 0.9 ppm.

MS FD-HRMS(+) (DCM, C₃₆H₄₄N₂O₄Si₄⁺): gef. (ber.) m/z = 680.2361 (680.2378).

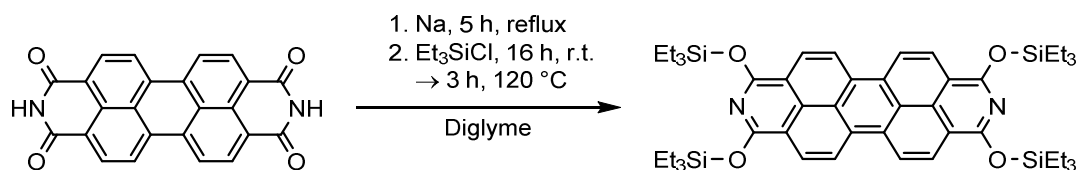
IR $\tilde{\nu}$ = 2955 (m), 2901 (w), 2853 (w), 1624 (m), 1584 (m), 1545 (s), 1485 (m), 1467 (w), 1396 (s), 1360, 1301 (s), 1247 (s), 1177 (m), 1096 (w), 977 (s), 929, 838 (vs), 781 (s), 750 (m), 708 (m), 642 (m), 595 (m), 562 (w), 466 (w) cm⁻¹.

UV/Vis DCM: λ_{abs} = 490, 457, 429 nm.

PL DCM: λ_{ex} = 350 nm: λ_{em} = 471, 508, 538, 577 nm.

CHN (C₃₆H₄₄N₂O₄Si₄, 681.10 g/mol)
gef. (ber.) C: 63.85% (63.49%), N: 3.84% (4.11%), H: 6.70% (6.51%).

8.5.1.2 1,3,8,10-Tetrakis(triethylsilyloxy)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 2

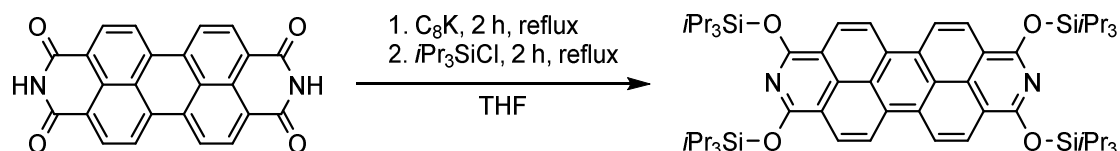


PTCDI (10.0 g, 25.5 mmol, 1.0 eq) und Natrium (3.50 g, 153 mmol, 6.0 eq) wurden in Diglyme 5 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde Triethylsilylchlorid (26.0 mL, 155 mmol,

6.0 eq) zugegeben. Die grün leuchtende Reaktionslösung wurde 16 h bei Raumtemperatur und 3 h bei 120 °C gerührt. Flüchtige Bestandteile wurden im Feinvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in DCM suspendiert, filtriert und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Das braune Rohprodukt wurde aus 40 mL *n*-Pentan bei 4 °C gefällt, abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute	9.01 g (10.7 mmol, 43%) orangefarbener, leuchtender Feststoff.
¹H-NMR	300 MHz, CDCl ₃ : δ = 8.76 (d, ³ J _{HH} = 9.5 Hz, 4H), 8.39 (d, ³ J _{HH} = 9.3 Hz, 4H), 1.25 - 0.85 (m, 60H) ppm.
¹³C-NMR	75 MHz, CDCl ₃ : δ = 154.8, 134.5, 126.6, 124.4, 122.6, 120.1, 110.8, 6.9, 5.4 ppm.
MS	APCI-HRMS(+) (DCM, C ₄₈ H ₆₉ N ₂ O ₄ Si ₄ ⁺): gef. (ber.) m/z = 849.4351 (849.4329).
IR	$\tilde{\nu}$ = 2954 (m), 2911 (w), 2875 (m), 1624 (m), 1583 (w), 1544 (s), 1485 (m), 1466 (m), 1396 (vs), 1360 (s), 1303 (s), 1234 (m), 1177 (s), 1098 (m), 1005 (m), 977 (vs), 928 (m), 829 (s), 784 (vs), 754 (m), 726 (s), 692 (s), 624 (m) cm ⁻¹ .
UV/Vis	DCM: ε (λ _{abs}) = 91700 (493 nm), 59300 (459 nm), 25600 (430 nm) L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹ .
PL	DCM, λ _{ex} = 350 nm: λ _{em} = 471, 507, 539, 579 nm.
CHN	(C ₄₈ H ₆₉ N ₂ O ₄ Si ₄ , 849.42 g/mol) gef. (ber.) C: 67.73% (67.87%), H: 8.01 % (8.07%), N: 3.21% (3.30%).

8.5.1.3 1,3,8,10-Tetrakis(tri-*iso*-propylsilyloxy)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 3



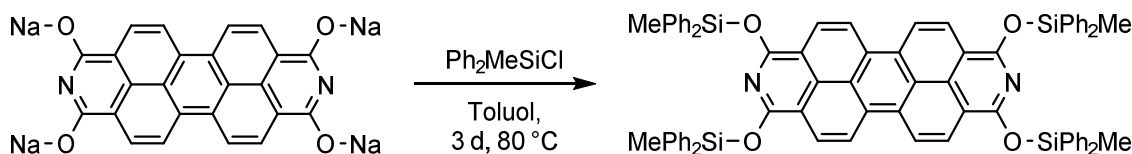
PTCDI (3.3 g, 8.4 mmol, 1.0 eq) und C₈K (5.1 g, 38 mmol, 4.4 eq) wurden in 80 mL THF unter Rückfluss für 2 h gerührt und bei Raumtemperatur mit Tri-*iso*-propylsilylchlorid (9.0 mL, 42.0 mmol, 5.0 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 2 h unter Rückfluss und 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionssuspension wurde filtriert und das Filtrat im Feinvakuum eingeeengt, in *n*-Pentan suspendiert und abfiltriert. Das durch Filtration erhaltene Produkt enthielt als Nebenprodukt unsymmetrisch, dreifach substituiertes DDP(OSiPr₃)₃.

Zusätzliche Informationen: Das Produkt kann über trockenes Kieselgel mit *n*-Pentan zersetzungsfrei eluiert werden.

Ausbeute	3.7 g (3.6 mmol, 43%) gelber, leuchtender Feststoff.
¹H-NMR	300 MHz, CDCl ₃ : δ = 8.72 (d, ³ J _{HH} = 9.5 Hz, 4H), 8.36 (d, ³ J _{HH} = 9.3 Hz, 4H), 1.73 – 1.52 (m, 2H), 1.15 (t, ³ J _{HH} = 7.4 Hz, 36H) ppm.
¹³C-NMR	75 MHz, CDCl ₃ : δ = 155.0, 134.6, 126.6, 124.5, 122.7, 120.1, 111.1, 18.4, 13.7 ppm.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, $C_{60}H_{92}N_2O_4Si_4H^+$): gef. (ber.) $m/z = 1017.6207$ (1017.6207).
IR $\tilde{\nu} = 2938$ (m), 2887 (m), 2861 (m), 1623 (w), 1580 (w), 1538 (m), 1458 (m), 1394 (vs), 1355 (vs), 1303 (s), 1248 (m), 1175 (s), 1097 (w), 1066 (w), 993 (m), 971 (s), 915 (m), 881 (s), 824 (s), 786 (s), 753 (s), 715 (w), 681 (s), 657 (s), 634 (s), 586 (s), 459 (w) 441 (w) cm^{-1} .

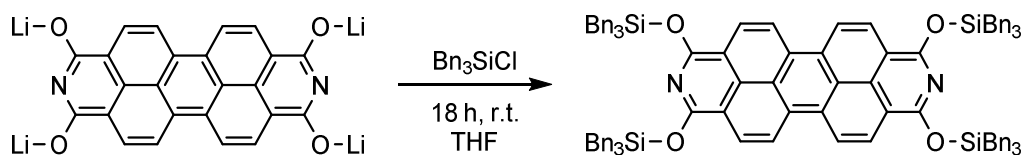
8.5.1.4 1,3,8,10-Tetrakis(diphenylmethylsilyloxy)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 4



DDP(ONa)₄ (310 mg, 0.65 mmol, 1.0 eq) wurde in 5 mL Toluol suspendiert, mit Diphenylmethylsilylchlorid (1.3 mL, 6.4 mmol, 10.0 eq) versetzt und 3 d bei 80 °C gerührt. Bereits bei Zugabe des Silylchlorids wurde eine grüne Fluoreszenz beobachtet. Die abgekühlte Reaktionssuspension wurde über Celite® filtriert mit DCM extrahiert. Aus dem Filtrat wurde das Produkt bei 4 °C als orange-brauner Feststoff mit *n*-Pentan gefällt, abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute 120 mg (0.11 mmol, 17%) orange-brauner Feststoff.
¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: $\delta = 8.86$ (d, $^3J_{HH} = 9.6$ Hz, 4H), 8.51 (d, $^3J_{HH} = 9.3$ Hz, 4H), 7.73 - 7.64 (m, 16H), 7.40 (m, 24H), 0.56 (s, 12H) ppm.
¹³C-NMR 126 MHz, CDCl₃: $\delta = 154.0, 136.1, 134.4, 134.1, 130.1, 128.1, 128.1, 126.7, 122.8, 120.7, 111.4, -3.0$ ppm.
MS FD-HRMS(+) (DCM, $C_{76}H_{60}N_2O_4Si_4^+$): gef. (ber.) $m/z = 1176.3621$ (1176.3630).
IR $\tilde{\nu} = 3001$ (w), 1623 (m), 1583 (m), 1541 (m), 1482 (m), 1467 (m), 1425 (m), 1392 (s), 1357 (s), 1302 (s), 1254 (s), 1175 (s), 1114 (s), 1094 (s), 975 (s), 925 (m), 832 (s), 782 (vs), 719 (s), 693 (vs), 614 (m), 569 (m), 543 (w), 474 (s), 444 (m) cm^{-1} .
UV/Vis DCM: ϵ (λ_{abs}) = 106300 (490 nm), 61200 (457 nm), 23800 (429 nm) L·mol⁻¹·cm⁻¹.
PL DCM, $\lambda_{ex} = 350$ nm: $\lambda_{em} = 504, 538, 577$ nm.

8.5.1.5 1,3,8,10-Tetrakis(tribenzylsilyloxy)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 5



DDP(OLi)₄ (DDP 7, 60 mg, 0.14 mmol, 1.0 eq) wurde in 5 mL THF suspendiert und mit Tribenzylsilylchlorid (0.2 g, 0.58 mmol, 4.0 eq) versetzt, wobei die Reaktionssuspension anfing grün zu fluoreszieren. Nach 1 h bei Raumtemperatur bildete sich ein rotbrauner Niederschlag und nach 18 h eine rote,

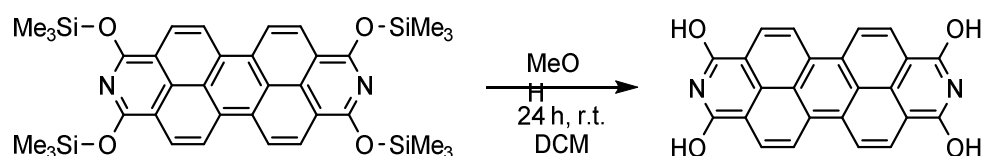
rot fluoreszierende Suspension. Die Reaktionssuspension wurde filtriert, das Filtrat im Feinvakuum eingengt und mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen.

Kommentar: Nicht umgesetztes Tribenzylsilylchlorid konnte nicht vollständig abgetrennt werden.

¹H-NMR	300 MHz, CDCl ₃ : δ = 8.74 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 10.0 Hz, 4H), 7.91 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.4 Hz, 4H). Weitere Produkt-Signale werden von nicht Tribenzylsilylchlorid überdeckt.
MS	FD-HRMS(+) (DCM, C ₁₀₈ H ₉₂ N ₂ O ₄ Si ₄ H ⁺): gef. (ber.) m/z = 1594.6268 (1594.6234).
UV/Vis	DCM: λ_{abs} = 491, 458, 429 nm.
PL	DCM, λ_{ex} = 350 nm: λ_{em} = 474, 509, 538, 577 nm.

8.5.2 Tetrahydroxy-2,9-Diazadibenzoperylen und dessen Salze

8.5.2.1 1,3,8,10-Tetrahydroxy-2,9-diazadibenzoperylen DDP 6

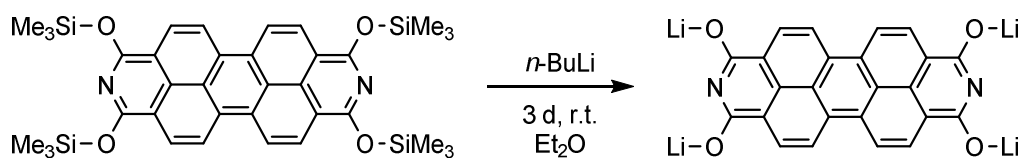


DDP 1 (2.0 g, 2.98 mmol, 1.0 eq) wurde in 30 mL DCM suspendiert und mit Methanol (5 mL, 123 mmol, 41 eq) versetzt. Die orange-braune Suspension färbte sich dabei schwarz. Nach 24 h wurde der Feststoff abzentrifugiert und mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute 0.78 g (1.99 mmol, 67%) schwarzer Feststoff.

IR $\tilde{\nu}$ = 3300-2500 (br. s), 1685 (s), 1654 (s), 1629 (s), 1584 (s), 1441 (m), 1411 (m), 1391 (m), 1362 (m), 1284 (s), 1246 (m), 1175 (m), 952 (m), 792 (s), 706 (m), 656 (m), 455 (m) cm⁻¹.

8.5.2.2 Lithium-2,9-diazadibenzo-1,3,8,10-perylenetetraolat DDP 7



DDP 1 (10.0 g, 14.7 mmol, 1.0 eq.) wurde in 200 mL Diethylether gelöst, mit *n*-BuLi (2.45 M in *n*-Hexan, 24.0 mL, 58.7 mmol, 4.0 eq.) versetzt und für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Bei der Zugabe von *n*-BuLi wurde innerhalb weniger Minuten die Bildung eines roten Niederschlags beobachtet. Die rote Suspension wurde filtriert, mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Der Feststoff wurde für 8 h bei 130 °C und nochmals für 1 h bei 150 °C im Feinvakuum getrocknet, wobei keine Gewichtsveränderung zwischen den beiden Trocknungen festgestellt werden konnte.

Ausbeute 6.78 g (16.3 mmol, 110%) purpurner Feststoff.

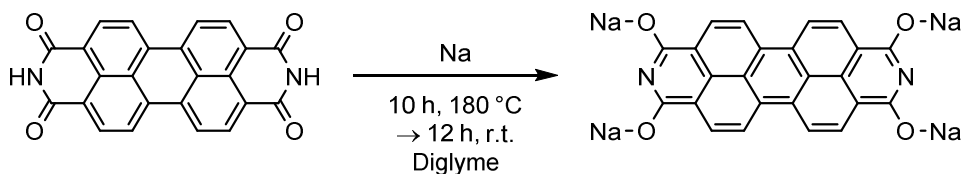
Die zu hohe Ausbeute begründet sich mit der Bildung von Diethylether-Addukten.

IR $\tilde{\nu}$ = 1594 (m), 1565 (w), 1522 (m), 1475 (s), 1429 (w), 1397 (m), 1339 (s), 1236 (w), 1190 (w), 1123 (m), 1051 (w), 946 (w), 857 (w), 814 (m), 799 (w), 755 (m), 415 (vs) cm^{-1} .

CHNLI ($\text{C}_{24}\text{H}_8\text{Li}_4\text{N}_2\text{O}_2$, 419.10 g/mol)

gef. (ber.) C: 60.55% (69.28%), N: 7.34% (6.73%), H: 2.21 (1.94%), Li: 6.78% (6.67%).

8.5.2.3 Natrium-2,9-diazadibenzo-1,3,8,10-perylentetraolat



PTCDI (4.15 g, 10.6 mmol, 1.0 eq) und Natrium (1.08 g, 46.8 mmol, 4.4 eq) wurden in 100 mL Diglyme 10 h bei 180 °C und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt, der dunkle Feststoff in 100 mL *n*-Pentan suspendiert, abfiltriert und mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen. Nachdem überschüssiges elementares Natrium entfernt wurde, wurde ein schwarzgrüner Feststoff erhalten

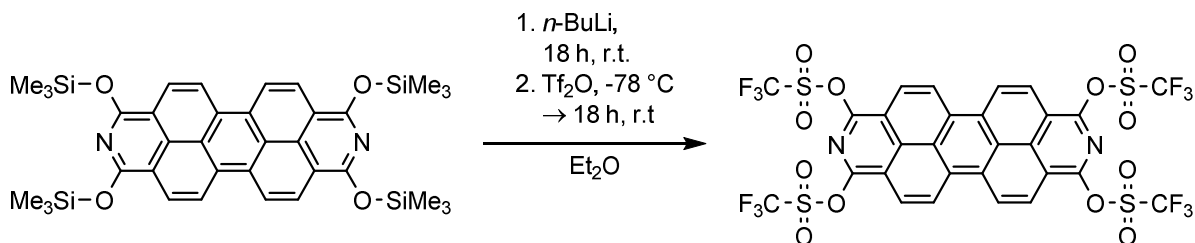
Ausbeute 4.8 g (9.7 mmol, 91%) schwarzgrüner Feststoff.

CHNNa ($\text{C}_{24}\text{H}_8\text{Na}_4\text{N}_2\text{O}_2$, 480.30 g/mol)

gef. (ber.) C: 60.72% (60.02%), N: 5.43% (5.83%), H: 2.32 (2.68%), Na: 22.04 (19.15%).

8.5.3 Tetrasulfoxy-2,9-diazadibenzoperylene

8.5.3.1 1,3,8,10-Tetrakis(trifluormethylsulfonat)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 8



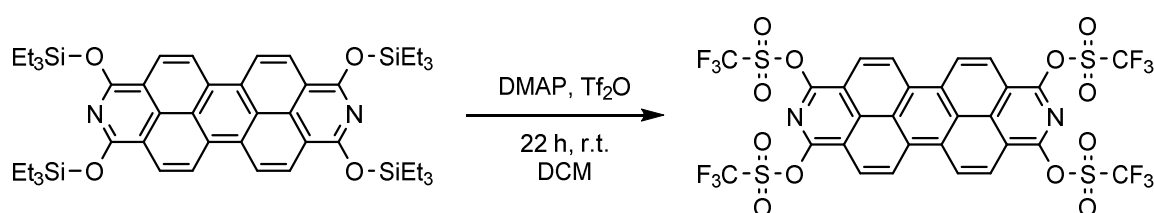
DDP 1 (8.00 g, 11.7 mmol, 1.0 eq) wurde in 250 mL Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur mit *n*-BuLi (2.75 M in *n*-Hexan, 17.1 mL, 47.0 mmol, 4.0 eq) versetzt. Nach 18 h wurde zum roten Lithiumsalz Tf_2O (7.90 mL, 47.0 mmol, 4.0 eq) bei -78 °C zugegeben (1.75 mL/h per Spritzenpumpe) und für 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde filtriert, der Feststoff mit THF

gewaschen und aus diesem das Produkt anschließend mit Chloroform per Heißextraktion extrahiert. Das Produkt wurde durch Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum erhalten.

Kommentar: DDP 8 ist als Feststoff an Luft mehrere Wochen ohne Zersetzung lagerbar. In absolutierten Lösungsmitteln ist es an Licht mehrere Tage stabil. In Lösungen an Luft und beim Eluieren über getrocknetes Kieselgel (neutral) oder Aluminiumoxid (sauber, neutral, basisch) findet eine Zersetzung statt, so dass nur ein Teil des Produkts erhalten wird. Von einer säulenchromatographischen Aufreinigung ist abzuraten, da durch Extraktion erhaltenes DDP 8 für weiterführende Reaktionen ausreichend rein ist und zu guten Ausbeuten führt.

Ausbeute	3.66 g (0.40 mmol, 34%) orangefarbener, leuchtender Feststoff.
¹H-NMR	300 MHz, CDCl ₃ : δ = 9.57 (d, ³ J _{HH} = 9.6 Hz, 4H), 8.77 (d, ³ J _{HH} = 9.5 Hz, 4H) ppm.
¹⁹F-NMR	282 MHz, CDCl ₃ : δ = -72.0 ppm.
MS	FD-HRMS(+) (DCM, C ₂₈ H ₈ F ₁₂ N ₂ O ₁₂ S ₄ ⁺): gef. (ber.) m/z = 919.8753 (919.8768).
IR	$\tilde{\nu}$ = 1411 (m), 1349 (m), 1214 (s), 1168 (m), 1122 (s), 1029 (m), 947 (m), 907 (m), 831 (m), 788 (s), 751 (m), 637 (m), 597 (s), 495 (s) cm ⁻¹ .
UV/Vis	DCM: ε (λ _{abs}) = 56800 (455 nm), 33600 (426 nm), 17500 (402 nm), 9000 (381 nm) L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹ .
PL	DCM (19.15 μM): λ _{ex} = 400 nm, λ _{em} = 474, 502, 540 nm.
CHN	(C ₂₈ H ₈ F ₁₂ N ₂ O ₁₂ S ₄ , 920.60 g/mol) gef. (ber.) C: 37.08% (36.53%), N: 3.10% (3.04%), H: 1.21% (0.88%), S: 13.99% (13.93%).
X-ray	Für die Strukturanalyse wurden Kristalle aus einer gesättigten DCM-Lösung bei 4 °C erhalten.

8.5.3.2 1,3,8,10-Tetrakis(trifluormethylsulfonat)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 8

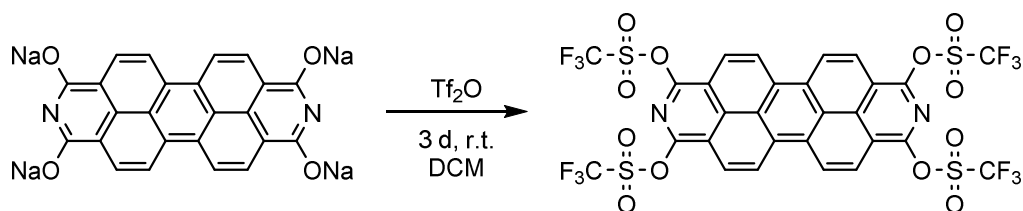


DDP 2 (550 mg, 0.64 mmol, 1.0 eq) und DMAP (30 mg, 0.25 mmol, 0.4 eq) wurden in 30 mL DCM gelöst und mit Tf₂O (0.45 mL, 2.56 mmol, 4.0 eq) bei Raumtemperatur versetzt, wobei ein Farbwechsel der Reaktionslösung von orange nach braun beobachtet wurde. Die nach 22 h grüne Reaktionslösung wurde im Feinvakuum eingeeengt, in 50 mL *n*-Pentan aufgenommen und abzentrifugiert.

Anmerkung: Bei mehreren Versuchen bildete sich eine grüne DCM-Lösung des Rohprodukts, die sich an Luft orange färbte, ohne dass ein spektroskopischer Unterschied anhand von ¹H- und ¹⁹F-NMR beobachtet werden konnte.

Ausbeute 0.38 g (0.42 mmol, 64%) orangefarbener, leuchtender Feststoff.

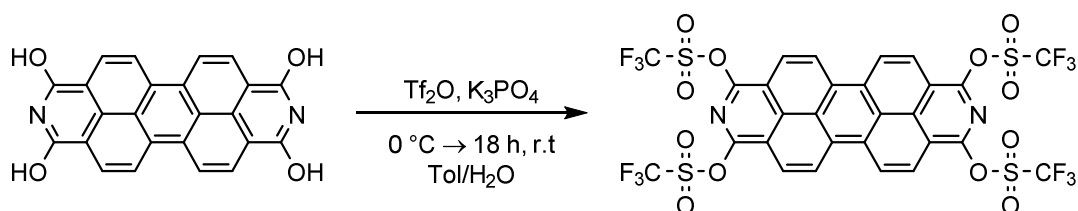
8.5.3.3 1,3,8,10-Tetrakis(trifluormethylsulfonat)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 8



DDP(ONa)₄ (0.53 g, 1.1 mmol, 1.0 eq) wurde in 10 mL DCM bei Raumtemperatur mit Tf₂O (0.8 mL, 4.9 mmol, 4.4 eq) 3 d gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt, der Rückstand in 20 mL DCM gelöst und über getrocknetes Kieselgel (Laufmittel DCM/*n*-Pentan, 1/1) säulenchromatographisch gereinigt.

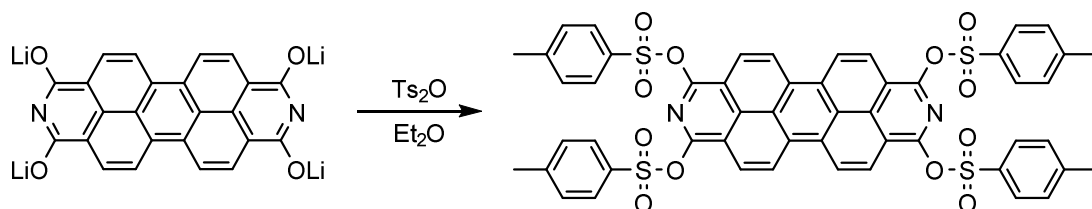
Ausbeute 0.06 g (0.06 mmol, 5%) orangefarbener, leuchtender Feststoff.

8.5.3.4 1,3,8,10-Tetrakis(trifluormethylsulfonat)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 8



DDP 6 (80 mg, 0.19 mmol, 1.0 eq) wurde in 5 mL Toluol und 5 mL 30%iger, wässriger K₃PO₄-Lösung suspendiert und bei 0 °C mit Tf₂O (1.6 mL, 9.0 mmol, 48.0 eq) langsam versetzt. Es bildete sich eine grüne Lösung mit blauer Fluoreszenz. Weitere 5 mL Toluol wurden im Kalten zugegeben und das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 18 h wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die grüne organische Phase abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Das Zielprodukt wurde NMR-spektroskopisch in Spuren nachgewiesen.

8.5.3.5 1,3,8,10-Tetra(para-toluolsulfonat)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 10



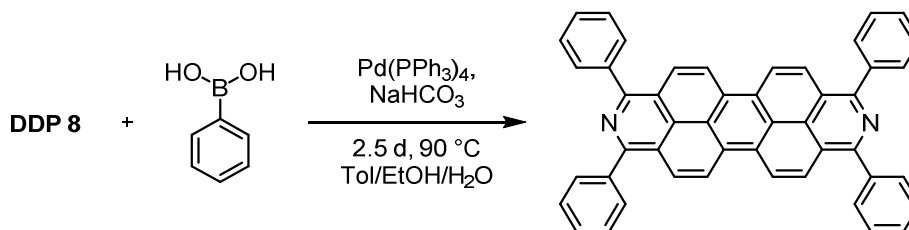
DDP 7 (70 mg, 0.17 mmol, 1.0 eq) wurde 1 d in 2 mL Diethylether suspendiert, mit Ts₂O (220 mg, 0.67 mmol, 4.0 eq) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Die grün-fluoreszierende Lösung wurde

im Feinvakuum eingedampft und der Rückstand in 10 mL Toluol bei 80 °C aufgenommen, mit DCM versetzt und über Kieselgel filtriert. Das Zielprodukt wurde in Spuren erhalten.

MS MALDI ($C_{52}H_{36}N_2O_{12}S_4$): gef. (ber.) $m/z = 1008.85$ (1009.12).

8.5.4 Tetraaryl-2,9-diazadibenzoperylene

8.5.4.1 1,3,8,10-Tetraphenyl-2,9-diazadibenzoperylen DDP 12



DDP 8 (0.3 g, 0.32 mmol, 1.0 eq), Phenylboronsäure (0.25 g, 0.21 mmol, 6.0 eq) und $Pd(PPh_3)_4$ (45 mg, 0.04 mmol, 0.12 eq) wurden in 5 mL Toluol, 2 mL Ethanol und 2 mL wässriger, gesättigter und entgaster $NaHCO_3$ -Lösung bei 90 °C gerührt. Nach 2.5 d wurde das Reaktionsgemisch über Kieselgel filtriert und mit DCM eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde der Feststoff aus Toluol umkristallisiert und das Produkt isoliert.

Ausbeute 0.12 g (0.19 mmol, 59%) roter Feststoff.

1H -NMR 300 MHz, $CDCl_3$: $\delta = 9.25$ (d, $^3J_{HH} = 9.7$ Hz, 4H), 8.70 (d, $^3J_{HH} = 9.4$ Hz, 4H), 8.03 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 8H), 7.69 - 7.46 (m, 12H) ppm.

1H -NMR 300 MHz, d_1 -TFA: $\delta = 9.90$ (d, $^3J_{HH} = 9.8$ Hz, 4H), 8.99 (d, $^3J_{HH} = 9.6$ Hz, 4H), 8.18 - 8.00 (m, 8H), 8.01 - 7.80 (m, 12H) ppm.

^{13}C -NMR 75 MHz, d_1 -TFA: $\delta = 150.0, 134.8, 132.7, 132.0, 131.9, 130.3, 128.4, 128.0$ ppm.

MS FD-HRMS(+) (DCM, $C_{48}H_{28}N_2^+$): gef. (ber.) $m/z = 632.2261$ (632.2253).

IR $\tilde{\nu} = 3026$ (w), 1576 (w), 1514 (w), 1471 (w), 1443 (w), 1390 (w), 1356 (w), 1332 (w), 1287 (w), 1259 (w), 1209 (w), 1176 (w), 1146 (w), 1071 (w), 1025 (w), 1001 (w), 967 (w), 912 (w), 883 (w), 840 (w), 789 (s), 771 (vs), 720 (w), 690 (vs), 641 (w), 619 (w), 598 (m), 560 (w), 522 (w), 504 (w), 465 (w) cm^{-1} .

UV/Vis DCM: ϵ (λ_{abs}) = 90900 (490 nm), 65000 (460 nm), 21700 (309 nm) $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

PL DCM + 5% TFA, $\lambda_{ex} = 350$ nm: $\lambda_{em} = 552, 582$ nm.

PL DCM, $\lambda_{ex} = 350$ nm: $\lambda_{em} = 517, 550$ nm.

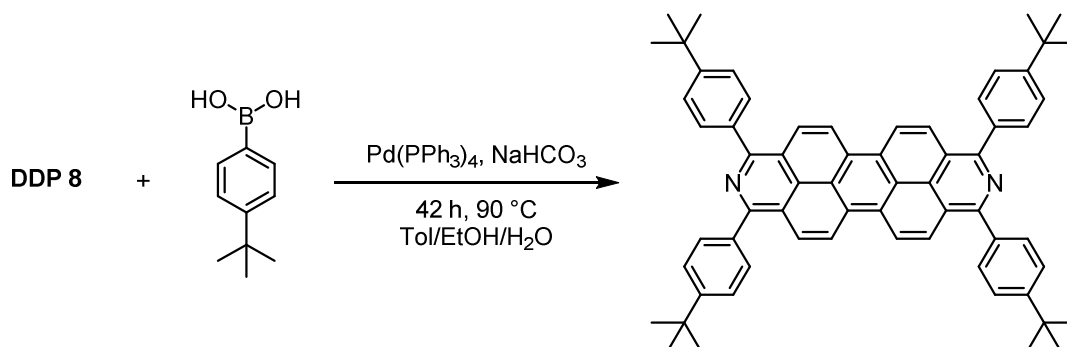
TGA ($T_S = 25$ °C, $T_E = 800$ °C, 10 K/min, N_2): $T = 120.3$ °C (3% Abbau),

Stufe 1: $T_D(\text{onset}) = 519.0$ °C, $T_D(\text{max}) = 597.2$ °C; Gesamtmasseabbau: 59%.

SDTA ($T_S = 25$ °C, $T_E = 800$ °C, 10 K/min, N_2): $T_M(\text{onset}) = 412.2$ °C, $T_M(\text{max}) = 422.2$ °C.

CV (DCM, vs Fc/Fc⁺): E_{Red2} = -2.29 V, E_{Red1} = -1.99 V, E_{Ox1} = 0.50 V, E_{Ox2} = 0.80 V.

8.5.4.2 1,3,8,10-Tetrakis(4-*tert*-butylphenyl)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 13



DDP 8 (0.2 g, 0.22 mmol, 1.0 eq), 4-*tert*-Butylphenylboronsäure (0.23 g, 1.3 mmol, 6.0 eq) und Pd(PPh₃)₄ (0.03 g, 0.03 mmol, 0.12 eq) wurden in 2 mL Ethanol suspendiert, mit 5 mL Toluol und 1 mL wässriger, gesättigter und entgaster NaHCO₃-Lösung versetzt und bei 90 °C gerührt. Nach 42 h wurde die braune Reaktionssuspension über Kieselgel filtriert und mit DCM eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt zur Reinigung aus heißem Toluol umkristallisiert und mit *n*-Pentan gewaschen.

Ausbeute 0.13 g (0.15 mmol, 69%) roter Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 9.09 (d, ³J_{HH} = 9.6 Hz, 4H), 8.64 (d, ³J_{HH} = 9.4 Hz, 4H), 7.94 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 8H), 7.64 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 8H), 1.46 (s, 36H) ppm.

¹H-NMR 300 MHz, d₁-TFA: δ = 9.86 (d, ³J_{HH} = 9.8 Hz, 4H), 9.02 (d, ³J_{HH} = 9.6 Hz, 4H), 8.01 (d, ³J_{HH} = 1.2 Hz, 16H), 1.58 (s, 36H) ppm.

¹³C-NMR 75 MHz, d₁-TFA: δ = 159.9, 150.2, 134.9, 132.5, 131.7, 130.0, 129.2, 128.5, 127.7, 125.7, 37.1, 32.0 ppm.

Ein quartäres Kohlenstoffsignal konnte nicht beobachtet werden.

MS FD-HRMS(+) (DCM, C₆₄H₆₀N₂⁺): gef. (ber.) m/z = 856.4744 (856.4757).

IR $\tilde{\nu}$ = 2954 (m), 2898 (w), 2861 (w), 1579 (w), 1506 (m), 1473 (w), 1391 (m), 1358 (m), 1291 (m), 1264 (m), 1191 (w), 1144 (w), 1112 (m), 1015 (m), 967 (m), 888 (w), 842 (s), 832 (s), 790 (vs), 748 (w), 717 (s), 644 (w), 580 (w), 561 (w), 541 (m) cm⁻¹.

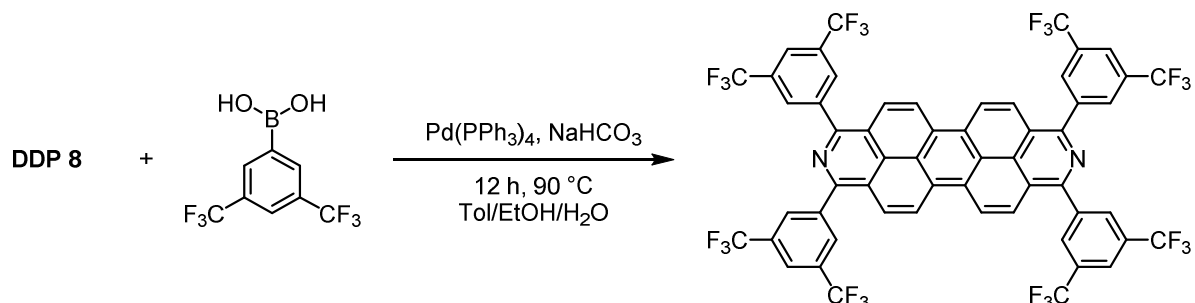
UV/Vis DCM: ε (λ_{abs}) = 73300 (273 nm), 80500 (284 nm), 30400 (326 nm), 71500 (469 nm), 103400 (497 nm) L·mol⁻¹·cm⁻¹.

PL DCM, λ_{ex} = 350 nm: λ_{em} = 528, 558 nm.

CV (DCM, vs Fc/Fc⁺): E_{Red2} = -2.33 V, E_{Red1} = -1.97 V, E_{Ox1} = 0.45V, E_{Ox2} = 0.72 V, E_{Ox3} = 1.34 V.

X-ray Für die Strukturanalyse wurden Kristalle aus einer gesättigten Toluol/*n*-Pentan-Lösung durch langsames Abdampfen erhalten.

8.5.4.3 1,3,8,10-Tetrakis(3,5-bis(trifluormethoxy)phenyl)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 18



DDP 8 (0.32 g, 0.35 mmol, 1.0 eq) und $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.05 g, 0.04 mmol, 0.15 eq) wurden in 8 mL Toluol 10 min bei Raumtemperatur gerührt. 3,5-Bis-trifluormethylphenylboronsäure (0.54 g, 2.1 mmol, 6.0 eq) wurde in 4 mL Ethanol gelöst und zugegeben. Die Reaktionslösung wurde mit 2 mL wässriger, gesättigter und entgaster NaHCO_3 -Lösung versetzt, 12 h bei 90 °C gerührt und über Kieselgel filtriert und mit DCM eluiert. Die DCM-Lösung wurde eingedunstet und das Produkt durch Zugabe von *n*-Pentan gefällt und durch Filtration isoliert.

Ausbeute 0.14 g (0.12 mmol, 35%) roter Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, CDCl_3 : δ = 9.47 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.7 Hz, 4H), 8.62 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.5 Hz, 4H), 8.49 (s, 8H), 8.14 (s, 4H) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, d_1 -TFA: δ = 10.07 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.8 Hz, 4H), 8.92 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.5 Hz, 4H), 8.61 (s, 8H), 8.51 (s, 4H) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ 282 MHz, CDCl_3 : δ = -62.6 (s) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ 75 MHz, d_1 -TFA: δ = 146.9, 136.8, 136.3, 133.7, 133.3, 133.2, 133.2, 132.2, 131.7, 129.1, 127.7, 126.6 ppm.

MS FD-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{56}\text{H}_{20}\text{F}_{24}\text{N}_2^+$): gef. (ber.): m/z = 1176.1276 (1176.1243).

IR $\tilde{\nu}$ = 3092 (w), 1581 (w), 1382 (m), 1340 (s), 1316 (w), 1287 (s), 1274 (s), 1265 (s), 1173 (s), 1134 (s), 1115 (vs), 1082 (s), 995 (w), 900 (s), 873 (m), 848 (m), 796 (s), 750 (m), 726 (m), 699 (m), 682 (s), 646 (m), 581 (w), 560 (w), 505 (w), 444 (w), 408 (w) cm^{-1} .

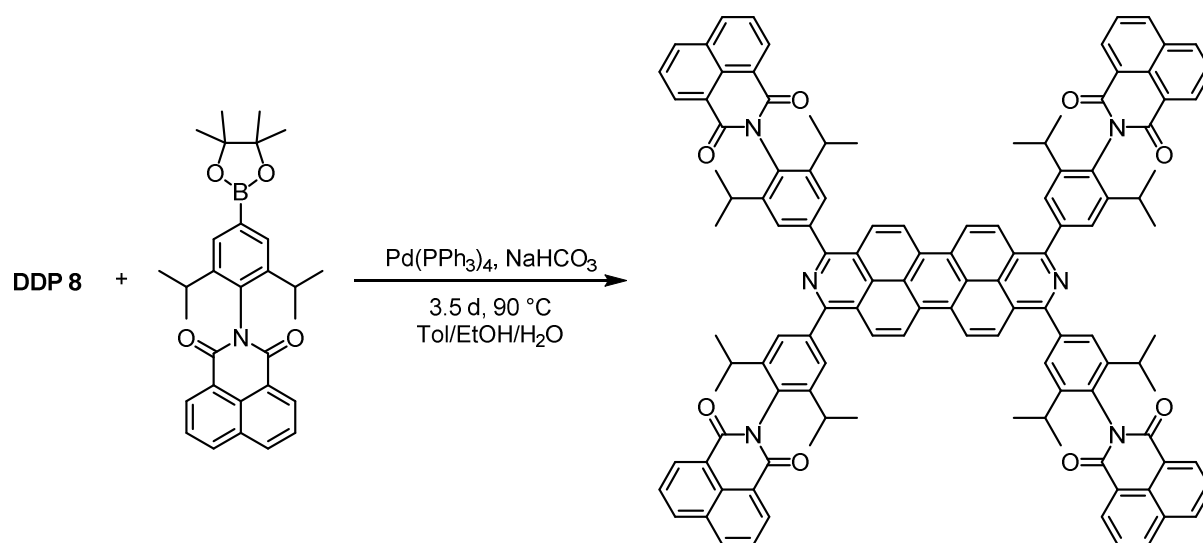
UV/Vis DCM: ϵ (λ_{abs}) = 100500 (490 nm), 70500 (462 nm) $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

PL DCM, λ_{ex} = 350 nm: λ_{em} = 521, 551 nm.

CV (DCM, vs Fc/Fc^+): E_{Red2} = -1.94 V, E_{Red1} = -1.71 V, E_{Ox1} = 0.75 V, E_{Ox2} = 0.98 V, E_{Ox3} = 1.10 V.

X-ray Für die Strukturanalyse wurden Kristalle aus einer gesättigten Toluol/*n*-Pentan-Lösung durch langsames Abdampfen erhalten.

8.5.4.4 1,3,8,10-Tetrakis(3,5-di-*iso*-propyl-6-*N*-1,8-naphthalimid)phenyl-2,9-diazadibenzo-
perylene DDP 22



DDP 8 (0.1 g, 0.11 mmol, 1.0 eq), *N*-(Di-*iso*-propylphenyl)naphthalinimid (0.3 g, 0.65 mmol, 6.0 eq) und $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (20 mg, 0.02 mmol, 0.15 eq) wurden in 5 mL Toluol, 2 mL Ethanol und 2 mL wässriger, gesättigter und entgaster NaHCO_3 -Lösung bei 90 °C gerührt. Nach 3.5 d wurde die Suspension über Kiesegel gereinigt (Laufmittel *n*-Pentan/Ethylacetat, 1/1) und aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute 0.04 g (0.02 mmol, 21 %) roter Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, CD_2Cl_2 : δ = 9.47 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.8 Hz, 4H), 8.93 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.5 Hz, 4H), 8.76 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3, $^4J_{\text{HH}}$ = 0.9 Hz, 8H), 8.40 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.3, $^4J_{\text{HH}}$ = 0.8 Hz, 8H), 8.15 (s, 2H), 7.95 - 7.83 (m, 8H), 2.98 (m, 4H), 1.32 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 12H) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, d_1 -TFA: δ = 10.15 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.9 Hz, 4H), 9.30 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.5 Hz, 4H), 9.03 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 4H), 8.65 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.1 Hz, 8H), 8.25 (s, 8H), 8.09 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 8H), 3.18 (m, 8H), 1.47 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 48H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ 126 MHz, d_1 -TFA: δ = 169.2, 151.6, 149.0, 139.4, 136.2, 136.1, 134.7, 134.6, 134.3, 131.9, 130.9, 130.8, 130.0, 129.6, 129.5, 128.3, 128.0, 125.5, 122.4, 31.7, 24.6 ppm.

MS FD-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{120}\text{H}_{96}\text{N}_6\text{O}_{18}^+$): gef. (ber.) m/z = 1749.7304 (1749.7322).

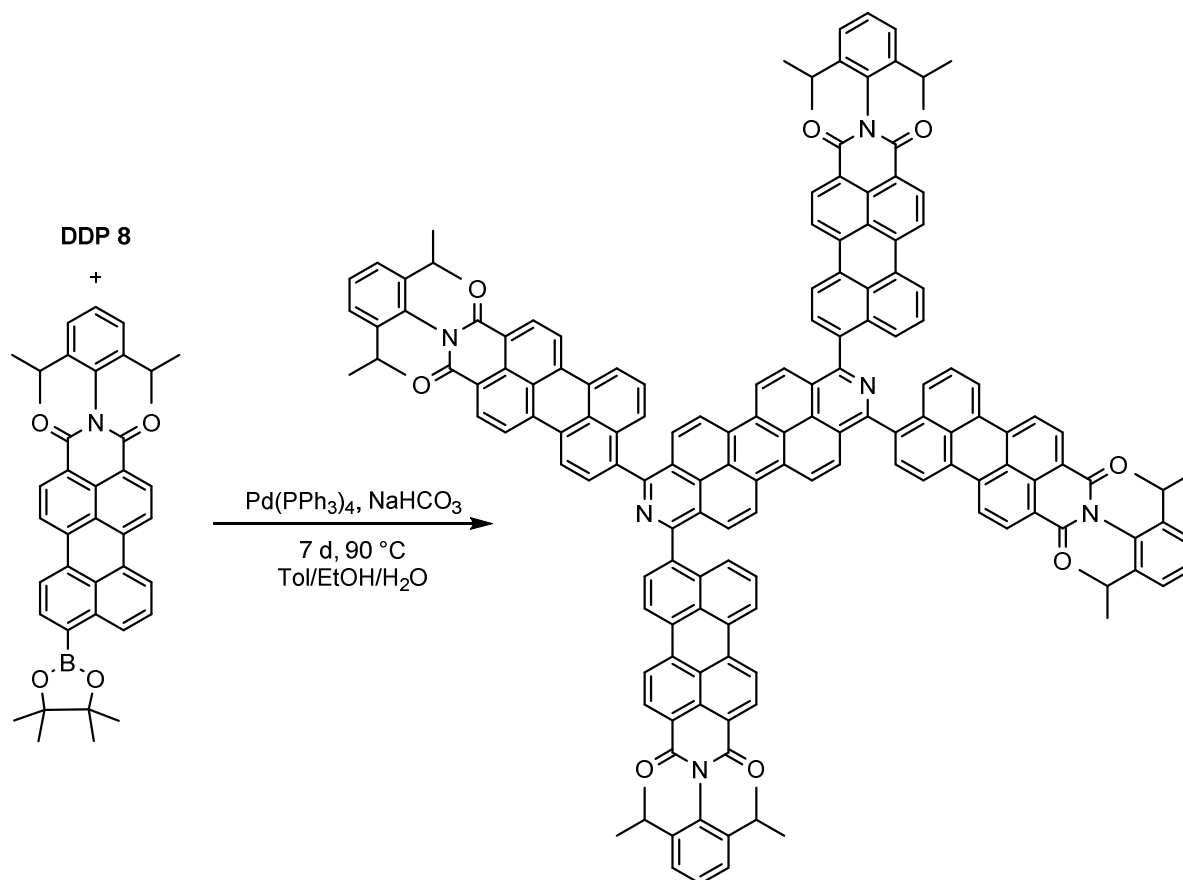
IR $\tilde{\nu}$ = 2959 (w), 1709 (m), 1670 (s), 1585 (m), 1513 (w), 1465 (w), 1434 (w), 1344 (vs), 1233 (s), 1188 (m), 1149 (m), 1113 (m), 1069 (m), 947 (w), 893 (m), 837 (m), 814 (m), 777 (vs), 731 (m), 692 (m), 515 (m) cm^{-1} .

UV/Vis DCM: ϵ (λ_{abs}) = 121800 (502 nm), 93000 (478 nm), 87800 (350 nm), 117700 (334 nm), 105200 (323 nm) $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

PL DCM, λ_{ex} = 350 nm: λ_{em} = 538, 567 nm.

CV (DCM, vs Fc/Fc^+): E_{Red2} = -2.19 V, E_{Red1} = -1.91 V, E_{Ox1} = 0.68 V, E_{Ox2} = 1.32 V

8.5.4.5 1,3,8,10-Tetrakis(9-*N*-(2,6-di-*iso*-propylphenyl)-perylene-3,4-dicarbonsäureimid))-2,9-diazadibenzoperylen **DDP 23**



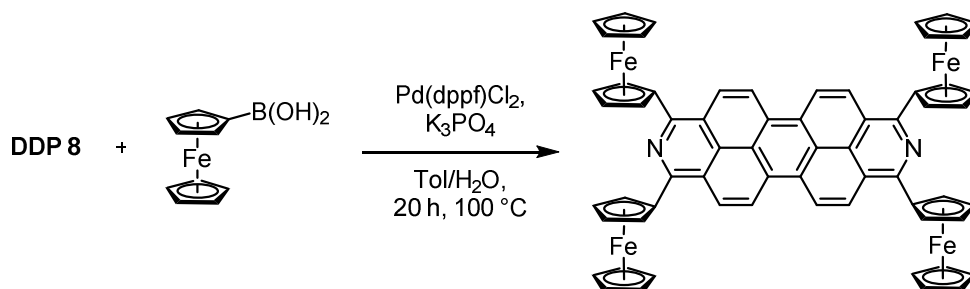
DDP 8 (60 mg, 0.07 mmol, 1.0 eq), *N*-(2,6-Di-*iso*-propylphenyl)-8-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid (370 mg, 0.4 mmol, 6.0 eq) und eine Spatelspitze $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wurden 7 d in einem Gemisch aus 9 mL Toluol, 2 mL Ethanol und 1 mL wässriger, gesättigter und entgaster NaHCO_3 -Lösung bei 90 °C gerührt. Durch säulenchromatographische Aufreinigung über Kieselgel wurde zunächst nicht umgesetztes Perylenimid abgetrennt (Laufmittel DCM). Das Produkt wurde mit DCM/Aceton (100/2) als violette Lösung eluiert und nach Entfernen des Lösungsmittels erhalten.

Ausbeute 0.12 g (0.05 mmol, 71 %) dunkelroter Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, $\text{CDCl}_3/d_1\text{-TFA}$: δ 11.38 - 11.15 (br. s, 4H), 9.73 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ Hz, 4H), 8.94 - 8.81 (m, 12H), 8.81 - 8.64 (m, 12H), 8.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, 4H), 7.80 - 7.56 (m, 8H), 7.52 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 4H), 7.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 8H), 2.75 - 2.55 (m, 8H), 1.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 48H) ppm.

¹H-NMR	300 MHz, CDCl ₃ : δ = 9.33 (d, J_{HH} = 9.0 Hz, 4H DDP), 8.73 (m, 12H), 8.67 - 8.51 (m, 12H), 8.44 (t, J_{HH} = 8.9 Hz, 4H), 8.12 (t, J_{HH} = 8.2 Hz, 4H), 7.86 (dd, J_{HH} = 11.3, J_{HH} = 6.6 Hz, 4H), 7.62 (d, J_{HH} = 5.3 Hz, 4H), 7.54 - 7.44 (m, 4H), 7.35 (dd, J_{HH} = 7.7, J_{HH} = 2.4 Hz, 4H), 2.90 - 2.67 (m, 8H), 1.21 (d, J_{HH} = 6.7 Hz, 8H), 1.17 (d, J_{HH} = 6.9 Hz, 48H) ppm.
MS	FD-HRMS(+) (DCM, C ₁₆₀ H ₁₁₂ N ₆ O ₈ ⁺): gef. (ber.) m/z = 2245.8521 (2245.8575).
IR	$\tilde{\nu}$ = 2959 (m), 2925 (m), 2868 (m), 1700 (s), 1661 (s), 1591 (s), 1576 (s), 1466 (s), 1354 (vs), 1292 (m), 1245 (m), 1196 (m), 1178 (w), 987 (w), 845 (m), 811 (m), 794 (m), 752 (m) cm ⁻¹ .
UV/Vis	DCM: λ_{abs} = 543 nm (breite Absorptionsbande zwischen 450 und 580 nm).
PL	DCM, λ_{ex} = 350 nm: 642 nm. DCM + 1% TFA, λ_{ex} = 350 nm: 609 nm.
CV	(DCM, vs Fc/Fc ⁺): E _{Red3} = -1.95 V, E _{Red2} = -1.80 V, E _{Red1} = -1.41 V, E _{Ox1} = 0.86 V, E _{Ox2} = 1.09 V, E _{Ox3} = 1.46 V

8.5.4.6 1,3,8,10-Tetraferrocenyl-2,9-diazadibenzoperylen DDP 20



DDP 8 (0.20 g, 0.22 mmol, 1.0 eq), Ferrocenboronsäure (0.30 g, 1.3 mmol, 6.0 eq), K₃PO₄ (0.28 g, 1.3 mmol, 6.0 eq) und Pd(dppf)Cl₂ (64 mg, 0.09 mmol, 0.4 eq) wurden in 8 mL Toluol und 8 mL entgastem Wasser für 20 h bei 100 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und mit DCM extrahiert. Die rot-violette organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde das Produkt erhalten.

Ausbeute 20 mg (0.02 mmol, 9%) schwarzer Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 9.21 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.6 Hz, 4H), 9.11 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.5 Hz, 4H), 5.37 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.9 Hz, 8H), 4.66 - 4.60 (m, 8H), 4.29 (s, 20H) ppm.

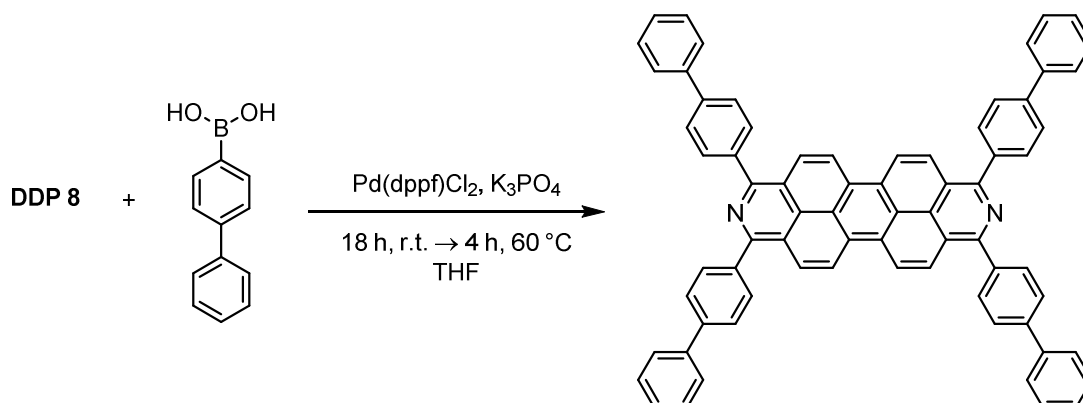
MS APCI-HRMS(+) (DCM, C₆₄H₄₄Fe₄N₂H₁⁺): gef. (ber.) m/z = 1065.0969 (1065.0983).

IR $\tilde{\nu}$ = 3088 (w), 1612 (m), 1576 (m), 1517 (m), 1479 (w), 1389 (m), 1352 (m), 1267 (m), 1212 (w), 1147 (m), 1103 (m), 1048 (m), 1018 (m), 997 (m), 969 (m), 899 (m), 837 (s), 814 (s), 792 (vs), 754 (m), 730 (s), 697 (m), 615 (w), 589 (w), 561 (w), 485 (vs) cm⁻¹.

UV/Vis DCM: λ_{abs} = 475, 499, 576 nm.

CV (DCM, vs Fc/Fc⁺): E_{ox1} = 0.05 V, E_{ox2} = 0.80 V.

8.5.4.7 1,3,8,10-Tetrakis(biphenyl)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 14



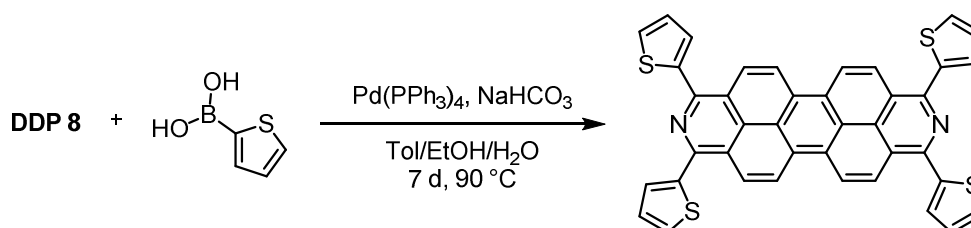
DDP 8 (0.11 g, 0.12 mmol, 1.0 eq), Biphenylboronsäure (0.14 g, 0.72 mmol, 6.0 eq), K₃PO₄ (0.15 g, 0.72 mmol, 6.0 eq) und Pd(dppf)Cl₂ (13 mg, 0.08 mmol, 0.2 eq) wurden 18 h bei Raumtemperatur und 4 h bei 60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 30 mL DCM versetzt, über Filterpapier abfiltriert und mit DCM nachgewaschen. Der verbleibende rote Feststoff (130 mg) wurde mit heißem Toluol und mit *n*-Pentan gewaschen. Die Ausbeute konnte nicht bestimmt werden, da unlösliche Nebenprodukte nicht abgetrennt werden konnten.

¹H-NMR 300 MHz, *d*₁-TFA: δ = 9.96 (d, ³J_{HH} = 9.7 Hz, 4H), 9.14 (d, ³J_{HH} = 9.5 Hz, 4H), 8.21 (s, 16H), 7.87 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4H), 7.73 - 7.49 (m, 16H) ppm.

MS FD-HRMS (C₇₂H₄₄N₂⁺): gef. (ber.) *m/z* = 936.3507 (936.3505).

X-ray Für die Strukturanalyse wurden aus einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und TFA Kristalle durch langsames Abdampfen des Lösungsmittelgemisches erhalten.

8.5.4.1 1,3,8,10-Tetra(2-thienyl)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 19

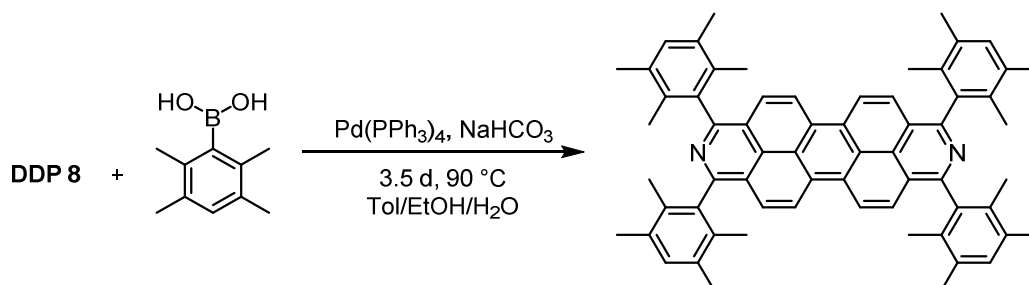


DDP 8 (0.20 g, 0.22 mmol, 1.0 eq) und Pd(PPh₃)₄ (40 mg, 0.03 mmol, 0.2 eq) wurden in 5 mL Toluol 15 Minuten gerührt. 2-Thienylboronsäure (0.17 g, 1.32 mmol, 6.0 eq) wurde in 4 mL Ethanol aufgenommen und zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit 2 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung versetzt und 7 d bei 90 °C gerührt. Die Suspension wurde mit DCM verdünnt und filtriert. Das rot-violette Filtrat mit orangefarbener Fluoreszenz wurde über Kieselgel gereinigt (Laufmittel Chloroform),

eingengt und das Produkt mit *n*-Pentan bei Raumtemperatur gefällt. Es wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute	20 mg (0.03 mmol, 14%) dunkelroter Feststoff.
¹H-NMR	300 MHz, CD ₂ Cl ₂ : δ = 9.24 (d, ³ J _{HH} = 9.9 Hz, 4H), 8.95 (d, ³ J _{HH} = 9.6 Hz, 4H), 7.87 (dd, ³ J _{HH} = 3.7, ⁴ J _{HH} = 0.8 Hz, 4H), 7.61 (dd, ³ J _{HH} = 5.1, ⁴ J _{HH} = 1.0 Hz, 4H), 7.29 (dd, ³ J _{HH} = 5.2, ⁴ J _{HH} = 3.7 Hz, 4H) ppm.
MS	FD-HRMS (C ₄₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ ⁺): gef. (ber.) m/z = 656.0498 (656.0509).
IR	$\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 2925 (w), 1574 (w), 1524 (m), 1464 (m), 1424 (m), 1388 (m), 1359 (m), 1327 (m), 1263 (m), 1217 (m), 1156 (m), 1106 (m), 1078 (m), 1047 (m), 1004 (m), 947 (w), 896 (w), 840 (s), 788 (s), 752 (m), 712 (m), 690 (vs), 601 (w), 559 (w), 512 (w), 474 (w) cm ⁻¹ .
UV/Vis	DCM: ε (λ _{abs}) = 120700 (543 nm), 100500 (508 nm), 53900 (475 nm) L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹ . DCM, 1% TFA: λ _{abs} = 519 nm.
PL	DCM, λ _{ex} = 350 nm: λ _{em} = 574, 612 nm. DCM, 1% TFA: λ _{ex} = 350 nm: λ _{em} = 612 nm.
CV	(DCM, vs Fc/Fc ⁺): E _{Red2} = -2.01 V, E _{Red1} = -1.75 V, E _{Ox1} = 0.39 V, E _{Ox2} = 0.66 V

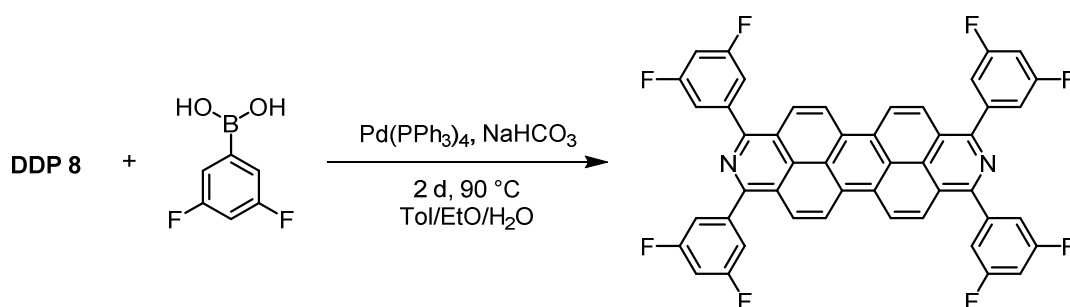
8.5.4.1 1,3,8,10-Tetrakis(2,3,5,6-tetramethylphenyl)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 15



DDP 8 (0.20 g, 0.22 mmol, 1.0 eq), Durylboronsäure (0.24 g, 1.32 mmol, 6.0 eq) und Pd(PPh₃)₄ (0.04 g, 0.03 mmol, 0.15 eq) wurden in 5 mL Toluol, 2 mL Ethanol und 2 mL wässriger, gesättigter und entgaster NaHCO₃-Lösung 3.5 d bei 90 °C gerührt. Es wurde ein Produktgemisch erhalten, dass nicht aufgetrennt werden konnte. Das Produkt konnte lediglich massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

MS	FD-HRMS(+) (DCM, C ₆₄ H ₆₀ N ₂ ⁺): gef. (ber.): m/z = 856.4744 (856.4757).
-----------	---

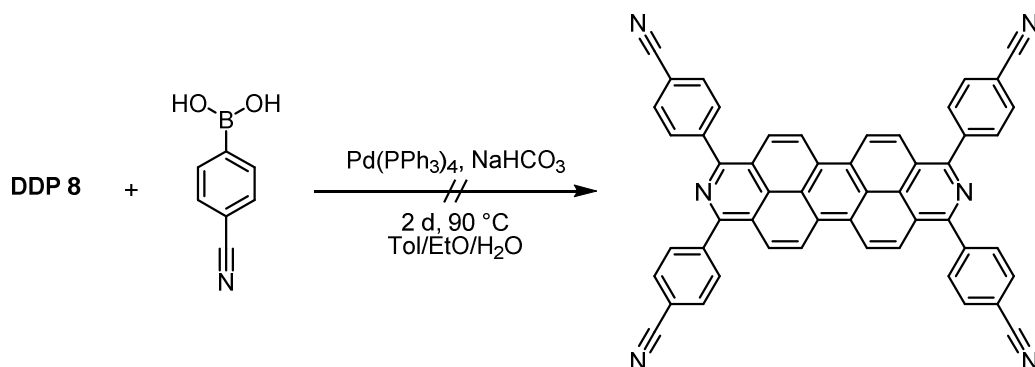
8.5.4.1 1,3,8,10-Tetrakis(2,5-difluorophenyl)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 16



DDP 8 (0.10 g, 0.11 mmol, 1.0 eq), 3,5-Difluorophenylboronsäure (0.10 g, 0.66 mmol, 6.0 eq) und $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.02 g, 0.02 mmol, 0.15 eq) wurden bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus 5 mL Toluol, 2 mL Ethanol und 2 mL gesättigter, entgaster NaHCO_3 -Lösung suspendiert und 2 d bei 90°C gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde in DCM aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Es wurde ein Produktgemisch erhalten, aus dem das Produkt in Spuren massenspektrometrisch nachgewiesen wurde.

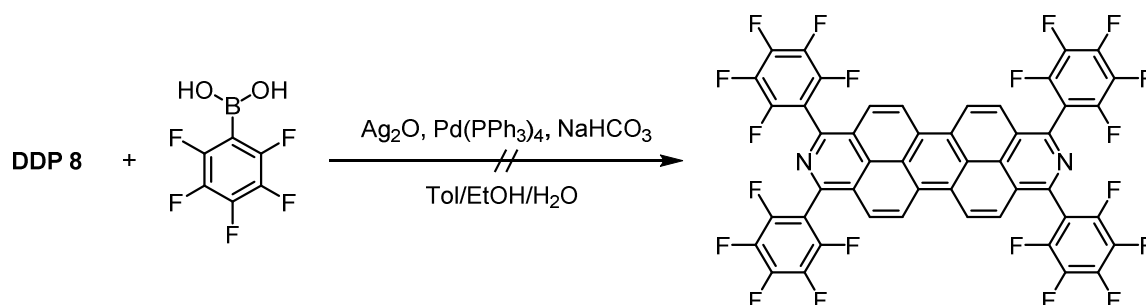
MS FD-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{48}\text{H}_{20}\text{F}_8\text{N}_2^+$): gef. (ber.): $m/z = 776.1509$ (776.1499).

8.5.4.1 Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetrakis(4-cyanophenyl)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 21



DDP 8 (0.10 g, 0.11 mmol, 1.0 eq), 4-Cyanophenylboronsäure (0.10 g, 0.66 mmol, 6.0 eq) und $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.02 g, 0.02 mmol, 0.16 eq) wurden in einem Gemisch aus 2 mL Ethanol, 3 mL Toluol und 1 mL wässriger, gesättigter und entgaster NaHCO_3 -Lösung 2 d bei 90°C gerührt. Die Suspension wurde über Kieselgel filtriert und der Rückstand mit Aceton eluiert. Weder das ^1H -NMR-Spektrum der DCM oder der Aceton-Lösung, noch das FD-Massenspektrum enthielten Hinweise auf das Produkt.

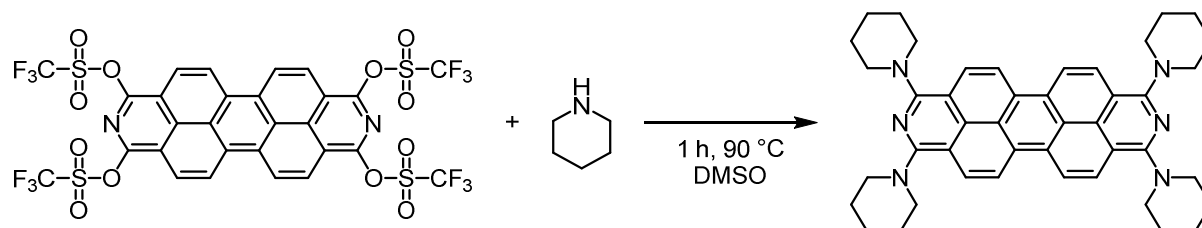
8.5.4.2 Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetrakis(pentafluorphenyl)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 17



DDP 8 (0.16 g, 0.17 mmol, 1.0 eq), Pentafluorphenylboronsäure (0.22 g, 1.04 mmol, 6.0 eq), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.03 g, 0.03 mmol, 0.15 eq) und Silberoxid (0.16 g, 0.68 mmol, 4.0 eq) wurden in 5 mL Toluol, 4 mL Ethanol und 2 mL gesättigter, entgaster NaHCO_3 -Lösung 7 d bei 90 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit DCM verdünnt und filtriert. Aus dem Filtrat konnte kein Produkt nachgewiesen werden.

8.5.5 Tetraamino-2,9-diazadibenzoperylene

8.5.5.1 1,3,8,10-Tetrapiperidino-2,9-diazadibenzoperylen DDP 30



DDP 8 (0.11 g, 0.12 mmol, 1.0 eq) wurde in 4 mL DMSO mit Piperidin (0.15 mL, 2.0 mmol, 16.6 eq) versetzt. Dabei wurde ein Farbumschlag des Reaktionsgemisches von Braun nach Violett beobachtet. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei 90 °C gerührt und flüchtige Bestandteile im Feinvakuum entfernt. Der verbliebene violette Feststoff wurde dreimal mit 10 mL entgastem Wasser gewaschen und abzentrifugiert. Nach Waschen mit 10 mL *n*-Pentan und Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt sauber erhalten.

Ausbeute 68 mg (0.10 mmol, 86%) violetter Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, C_6D_6 : δ = 8.73 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.5 Hz, 4H), 8.37 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.3 Hz, 4H), 3.63 (m, 16H), 1.78 (m, 16H), 1.57 (m, 8H) ppm.

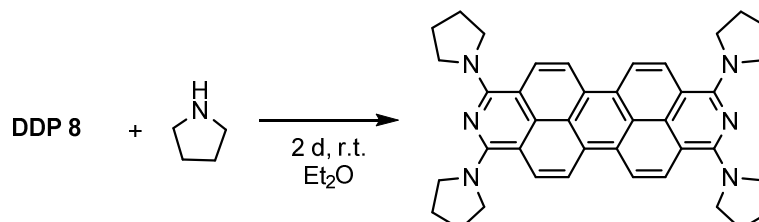
MS FD-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{44}\text{H}_{88}\text{N}_6^+$): gef. (ber.) m/z = 660.3970 (660.3940).

UV/Vis DCM: λ_{abs} = 272, 555 nm.

PL DCM, λ_{ex} = 350 nm: λ_{em} = 594, 632 nm.

IR $\tilde{\nu}$ = 3359 (s), 3310 (m), 3192 (m), 3002 (m), 2956 (vs), 2920 (s), 2850 (s), 2813 (m), 1658 (s), 1632 (s), 1580 (w), 1529 (w), 1468 (w), 1411 (m), 1376 (m), 1263 (m), 1244 (m), 1190 (m), 1153 (m), 1134 (m), 1096 (m), 1030 (m), 792 (m), 722 (m), 698 (m), 637 (m) cm^{-1} .

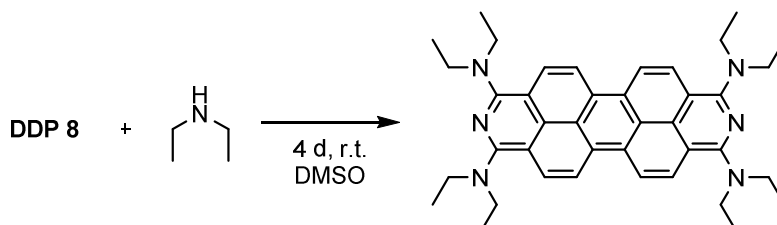
8.5.5.2 1,3,8,10-Tetrapyrrolidino-2,9-diazadibenzoperylen DDP 29



DDP 8 (0.06 g, 0.07 mmol, 1.0 eq) wurde in 10 mL Diethylether mit Pyrrolidin (0.05 mL, 0.50 mmol, 8.0 eq) versetzt und 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung färbte sich bei Zugabe des Amins rötlich und nach einigen Stunden violett. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum konnte das Zielprodukt massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{H}_1^+$): gef. (ber.) m/z = 605.3388 (605.3387).

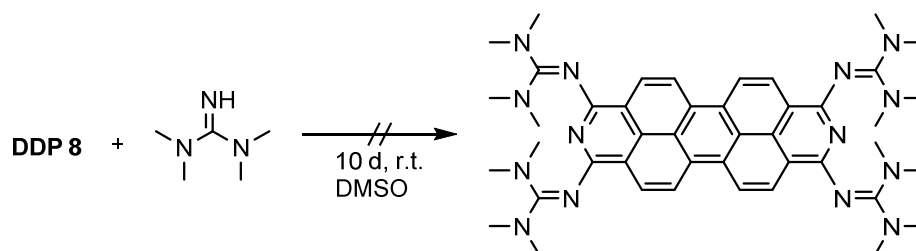
8.5.5.3 1,3,8,10-Tetrakis(dimethylamino)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 26



DDP 8 (0.07 g, 0.08 mmol, 1.0 eq) wurde in 3 mL DMSO mit Diethylamin (0.3 mL, 2.9 mmol, 36.0 eq) bei Raumtemperatur gerührt. Nach 4 d wurde die violette Lösung eingengt. Es wurde ein Produktgemisch erhalten, das zweifach, dreifach und vierfach aminiertes DDP enthält.

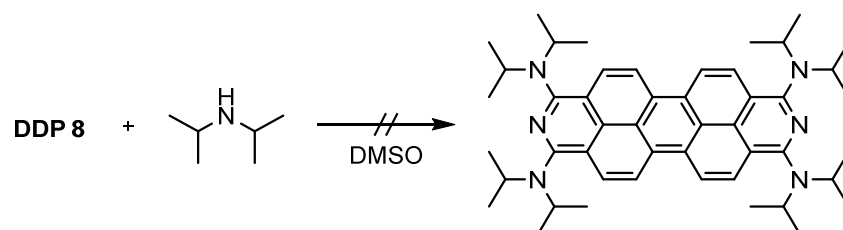
MS APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{OH}_1^+$): gef. (ber.) m/z = 501.2291 (501.2285).
 APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{OH}_1^+$): gef. (ber.) m/z = 557.3154 (557.3149).
 APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{H}_1^+$): gef. (ber.) m/z = 613.0418 (613.4013).

8.5.5.4 Versuchte Darstellung 1,3,8,10-Tetrakis(tetramethylguanidino)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 28



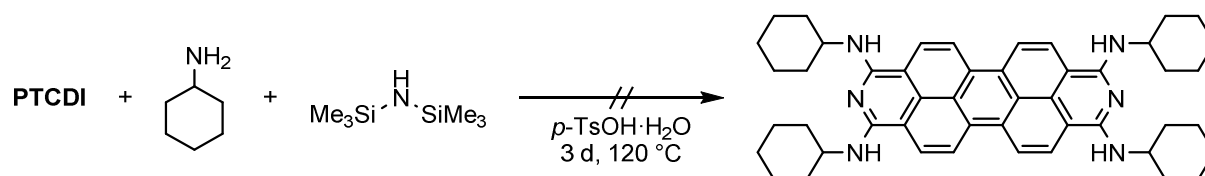
DDP 8 (0.13 g, 0.14 mmol, 1.0 eq) wurde in 3 mL DMSO mit Tetramethylguanidin (0.5 mL, 4.0 mmol, 28 eq) bei Raumtemperatur versetzt. Bei Zugabe des Imins findet eine direkte Blaufärbung und anschließend eine intensive Violettfärbung der Reaktionslösung statt. Nach 10 d wurden Lösungsmittel und flüchtige Nebenprodukte im Feinvakuum entfernt. Nach wässriger Aufarbeitung konnte kein Produkt nachgewiesen werden.

8.5.5.5 Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetrakis(di-*iso*-propylamino)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 27



DDP 8 (0.08 g, 0.09 mmol, 1.0 eq) und Di-*iso*-propylamin (0.5 mL, 3.5 mmol, 39 eq) wurden in 3 mL DMSO bei 90 °C gerührt. Nach 18 h wurde eine braun-violette Suspension erhalten. Nach Filtration über Kieselgel und Waschen mit H₂O zeigte das ¹H-NMR-Spektrum breite aromatische Signale. Es konnte kein Produkt mittels Massenspektrometrie (FD, APCI) nachgewiesen werden.

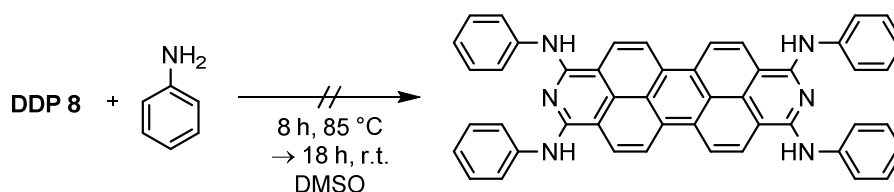
8.5.5.6 Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetra(cyclohexylamino)-2,9-diazadibenzoperylen



PTCDI (0.54 g, 1.4 mmol, 1.0 eq), *para*-Toluolsulfonsäure-Hydrat (0.09 g, 0.5 mmol, 0.34 eq), Hexamethyldisilazan (1.40 mL, 7.0 mmol, 5.0 eq) und Cyclohexylamin (1 mL, 8.6 mmol, 6.2 eq) wurden 3 d bei 120 °C gerührt. Es konnte kein Umsatz des PTCDIs beobachtet werden.

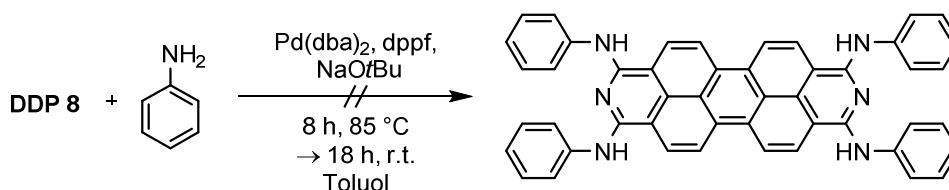
8.5.5.7 Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetraaminophenyl-2,9-diazadibenzoperylen

Versuch 1



DDP 8 (98 mg, 0.1 mmol, 1.0 eq) wurde in 2 mL DMSO mit Anilin (0.09 mL, 1.0 mmol, 10 eq) 8 h bei 85 °C und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionssuspension wurde mit 10 mL Wasser versetzt, mit 10 mL DCM extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Die erhaltene violette Lösung wurde über Kieselgel gereinigt (Laufmittel DCM → DCM/Aceton, 5/1). Aus den erhaltenen Fraktionen konnte das Produkt weder massenspektrometrisch noch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

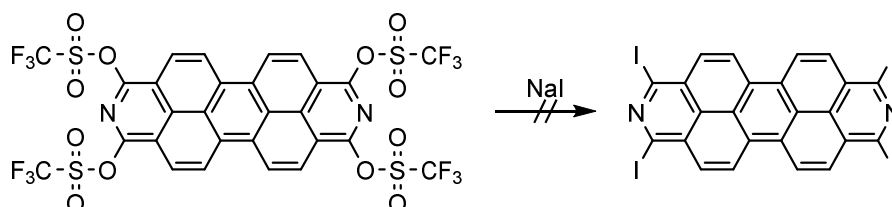
Versuch 2



DDP 8 (98 mg, 0.10 mmol, 1.0 eq) wurde in 5 mL Toluol zu Pd(dba)₂ (0.35 mg, 0.01 mmol, 0.06 eq), dppf (11 mg, 0.02 mmol, 0.2 eq) und Natrium-*tert*-butanolat (70 mg, 0.73 mmol, 7.3 eq) in 10 mL Toluol gegeben. Anilin (0.06 mL, 0.60 mmol, 6.0 eq) wurde zugetropft und die Reaktionslösung 8 h bei 85 °C und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Aus der erhaltenen violetten Suspension konnte das Produkt weder massenspektrometrisch noch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

8.5.6 Tetrahalogen-2,9-diazadibenzoperylene

8.5.6.1 Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetraiodo-2,9-diazadibenzoperylen



Versuch 1: **DDP 8** (0.21 g, 0.23 mmol, 1.0 eq) und Natriumiodid (0.07 g, 4.6 mmol, 20 eq) in 10 mL Toluol wurden mit HCl (4 M in Dioxan, 0.25 mL, 0.42 mmol, 4.0 eq) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Es konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

Versuch 2: DDP 8 (0.92 g, 1.0 mmol, 1.0 eq) wurde mit Natriumiodid (0.3 g, 20.0 mmol, 20.0 eq) in 40 mL Acetonitril suspendiert. Zur braunen Suspension wurde Trifluormethansulfonsäure (0.35 mL, 4.0 mmol, 4.0 eq) zugegeben und die Suspension 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Da nach 20 h keine Umsetzung beobachtet wurde, wurde weiteres Natriumiodid (0.4 g, 27 eq) zugegeben. Nach weiteren 20 h wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und das Edukt mit 500 mL Toluol extrahiert. Der verbliebene Feststoff wurde mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, in Chloroform gelöst und säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel CHCl₃/*n*-Pentan, 1/1). Beim Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bei 40 °C bildeten sich violette Dämpfe. Es konnte kein Produkt massenspektrometrisch oder NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

8.5.6.2 Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetrabromo-2,9-Diazadibenzoperylen

Versuch 1: DDP 1 (0.10 g, 0.14 mmol, 1.0 eq) in 5 mL DMF wurde bei 0 °C mit Phosphortribromid (1.0 mL, 10.0 mmol, 75.0 eq) und 10 mL Chinolin versetzt und 2 d bei Raumtemperatur und 6 h bei 80 °C gerührt. Die Suspension wurde auf Eis gegeben und mit KOH-Lösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mit 800 mL Chloroform extrahiert und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Es konnte kein Produkt massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Versuch 2: DDP 1 (0.13 g, 0.19 mmol, 1.0 eq), Tetramethylammoniumbromid (0.07 g, 0.33 mmol, 1.8 eq) und Phosphoryltribromid (1.10 g, 4.1 mmol, 21.0 eq) wurden 3 d bei 140 °C gerührt. Es bildete sich ein dunkelbrauner, schwerlöslicher Feststoff, aus dem massenspektrometrisch kein Produkt nachgewiesen werden konnte.

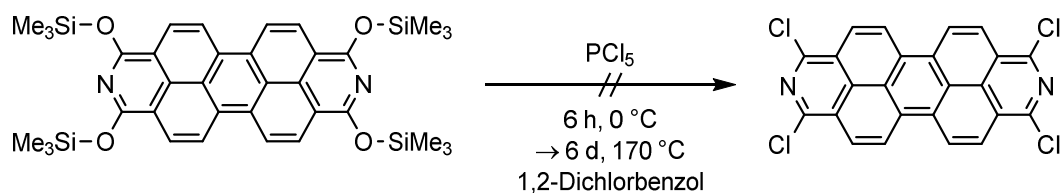
8.5.6.3 Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetrafluoro-2,9-diazadibenzoperylen

Versuch 1: DDP 8 (0.10 g, 0.1 mmol, 1.0 eq) und Cäsiumfluorid (0.25 g, 1.6 mmol, 15.0 eq) wurden in 5 mL DMF 9 h bei 140 °C und 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich ein dunkelbrauner Feststoff, der nicht in DCM löslich war. Die Reaktionslösung wurde wässrig aufgearbeitet und ein violetter Feststoff wurde erhalten. Der Feststoff zeigte in *d*₁-TFA eine orangefarbene Photolumineszenz. NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch konnte kein Produkt nachgewiesen werden.

Versuch 2: DDP 8 (0.30 g, 0.3 mmol, 1.0 eq), Kaliumfluorid (0.15 g, 2.6 mmol, 8.0 eq) und [18]-Krone-6 (0.7 g, 2.6 mmol, 8.0 eq) wurden in 10 mL DMF 1 d bei 80 °C gerührt. Innerhalb von drei Minuten färbte sich die orangebraune Suspension violett. Nach 1 h war das Edukt laut ¹⁹F-NMR-Spektrum vollständig umgesetzt. Die Reaktionssuspension wurde mit 20 mL Toluol versetzt und der Feststoff abzentrifugiert. Der Feststoff wurde mit Wasser, Ethanol und THF gewaschen. Und war löslich in *d*₁-TFA. NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch konnte kein Produkt nachgewiesen werden.

8.5.7 Chlorierte 2,9-Diazadibenzoperylene

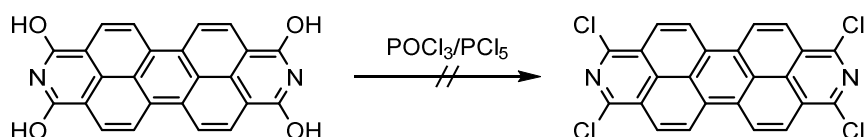
8.5.7.1 Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetrachloro-2,9-diazadibenzoperylen aus DDP 1



DDP 1 (0.25 g, 0.37 mmol, 1.0 eq) wurde in 5 mL 1,2-Dichlorbenzol suspendiert und mit PCl_5 (0.31 g, 1.47 mmol, 4.0 eq) in 5 mL 1,2-Dichlorbenzol bei 0 °C versetzt. Dabei wurde ein Farbumschlag der Suspension von Braun zu Rotviolett beobachtet wurde. Nach 6 h bei 0 °C wurde die Suspension weitere 6 d bei 170 °C gerührt. Eine Reaktionskontrolle nach 18 h bei 170 °C wurde in Ethanol aufgenommen und der dabei ausgefallene rote Feststoff mit DCM und 1,2-Dichlorbenzol extrahiert. Aus der Ethanol- und DCM-Lösung wurde massenspektrometrisch ein Produktgemisch aus DDPCl_7 , DDPCl_8 , DDPCl_9 und $\text{DDP}(\text{OPO}(\text{OEt})_2\text{Cl})_x$ ($x = 4, 5, 6, 7, 8$) und der 1,2-Dichlorbenzol-Lösung das Produkt neben DDPCl_5 und DDPCl_6 massenspektrometrisch nachgewiesen. Nach 6 d bei 170 °C konnten DDPCl_x ($x = 6 - 11$), aber kein Tetrachloro-DDP massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{24}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{N}_2\text{H}^+$): gef. (ber.) $m/z = 466.9480$ (466.9487).
APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{24}\text{H}_5\text{Cl}_7\text{N}_2\text{H}^+$): gef. (ber.) $m/z = 568.8309$ (568.8316).
APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{24}\text{H}_4\text{Cl}_8\text{N}_2\text{H}^+$): gef. (ber.) $m/z = 604.7889$ (604.7897).
APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{PH}^+$): gef. (ber.) $m/z = 618.9715$ (618.9723).
APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{28}\text{H}_{13}\text{Cl}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{H}^+$): gef. (ber.) $m/z = 638.7507$ (638.7501).
APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Cl}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{PH}^+$): gef. (ber.) $m/z = 652.9327$ (652.9334).
APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{PH}^+$): gef. (ber.) $m/z = 686.8937$ (686.8944).
APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{Cl}_7\text{N}_2\text{O}_4\text{PH}^+$): gef. (ber.) $m/z = 720.8553$ (720.8554).
APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{28}\text{H}_{13}\text{Cl}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{PH}^+$): gef. (ber.) $m/z = 756.8132$ (756.8135).

8.5.7.2 Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetrachloro-2,9-diazadibenzoperylen aus DDP 6



Versuch 1

DDP 6 (0.15 g, 0.37 mmol, 1.0 eq) wurde mit PCl_5 (0.45 g, 2.2 mmol, 6.0 eq) und POCl_3 (0.04 mL, 0.37 mmol, 1.0 eq) in 3 mL 1,2-Dichlorbenzol 2 h bei 80 °C und 3 d bei 100 °C gerührt. Bei 80 °C konnte massenspektrometrisch keine Chlorierung beobachtet werden. Nach 3 d bei 100 °C wurden in der mit

DCM extrahierten Reaktionslösung DDCl_x ($x = 8, 9, 10, 11, 12$) und $\text{DDP}(\text{OH})\text{Cl}_9$ massenspektrometrisch nachgewiesen. Es konnte kein Zielprodukt nachgewiesen werden.

Versuch 2

DPP 1 (0.22 g, 0.32 mmol, 1.0 eq) wurde mit 5 mL Methanol 2 h bei 50 °C gerührt und im Feinvakuum getrocknet. Der erhaltene schwarze Feststoff wurde mit Pyridin (1.0 mL, 12.5 mmol, 39.1 eq) und POCl_3 (1.0 mL, 10.7 mmol, 33.6 eq) versetzt und die braune Suspension 4 d bei 100 °C gerührt. Die Suspension wurde zu 150 mL Wasser gegeben und filtriert. Das Rohprodukt war gut löslich in Wasser. Nach Entfernen des Wassers wurde ein Feststoff erhalten, der nicht in *n*-Pentan, Diethylether oder DCM löslich war, dafür in Ethanol als gelbe Lösung. Der Feststoff wurde vollständig in 200 mL Ethanol gelöst, filtriert und mit *n*-Hexan/THF gefällt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum deutet auf die Bildung von DDP-Phosphat hin. Es konnte kein Zielprodukt nachgewiesen werden.

^{31}P -NMR 101 MHz, D_2O : 0.6 ppm.

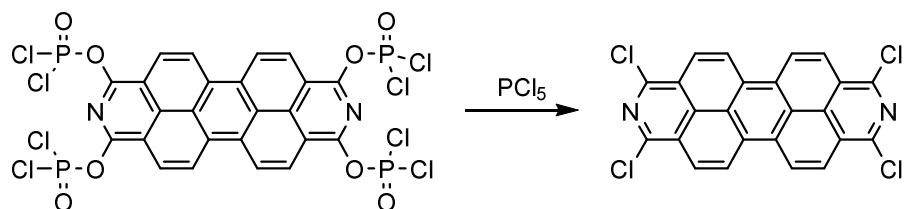
Versuch 3

DDP 1 (0.30 g, 0.44 mmol 1.0 eq) wurde in 6 mL Methanol 1 h bei 60 °C gerührt und im Feinvakuum getrocknet. 5 mL Toluol, Pyridin (0.14 mL, 1.76 mmol, 4.0 eq) und POCl_3 (0.16 mL, 1.76 mmol, 4.0 eq) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch 3 h bei 180 °C erhitzt. Es wurden 30 mL Toluol zugegeben, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Es konnte kein Produkt nachgewiesen werden.

Versuch 4

DDP 1 (0.38 g, 0.56 mmol, 1.0 eq) wurde in 10 mL Methanol 18 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Der schwarze Feststoff wurde 5 d bei 140 °C in 3 mL POCl_3 gerührt und im Feinvakuum getrocknet. Es konnte kein Produkt nachgewiesen werden.

8.5.7.3 Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetrachloro-2,9-diazadibenzoperylen aus DDP 35



Versuch 1

DDP 35 (0.36 g, 0.4 mmol, 1.0 eq) und PCl_5 (0.35 g, 1.6 mmol, 4.0 eq) wurden in 5 mL Toluol 7 h bei 180 °C, über 18 h bei Raumtemperatur, weitere 10 h bei 180 °C und 3 d bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und das Rohprodukt mit 100 mL H₂O versetzt. Der ausgefallene braune Feststoff wurde abzentrifugiert und in THF suspendiert. Aus dem THF-Filtrat wurde DDP(OH)₂Cl₂ und aus dem abfiltrierten Feststoff DDP(OH)Cl₃ und DDPCl₄ massenspektrometrisch nachgewiesen.

MS APCI-HRMS(+) (THF, C₂₄H₉Cl₂N₂O₂H⁺): gef. (ber.) m/z = 428.0106 (428.0114).
APCI-HRMS(+) (THF, C₂₄H₉Cl₃N₂OH⁺): gef. (ber.) m/z = 446.9852 (446.9853).
APCI-HRMS(+) (THF, C₂₄H₈Cl₄N₂H⁺): gef. (ber.) m/z = 466.9469 (466.9487).

Versuch 2

DDP 35 (0.31 mmol, 0.36 mmol, 1.0 eq) und PCl₅ (0.38 g, 1.8 mmol, 5.0 eq) wurden in 5 mL Toluol bei 180 °C gerührt. Nach insgesamt 4 d wurde das Reaktionsgemisch in 100 mL Ethanol suspendiert, abfiltriert und mit Ethanol nachgewaschen. Der erhaltene braune Feststoff war teilweise in DCM löslich. Weder das Ethanol-Filtrat noch die DCM-Lösung des Feststoffs enthielten das Zielprodukt. Aus der Ethanol- und aus der DCM-Lösung wurden DDPCl_x(PO(OEt)₂)_{4-x} (x = 0, 1, 2, 3) massenspektrometrisch nachgewiesen.

MS APCI-HRMS(+) (EtOH, C₄₀H₄₈N₂O₁₆P₄H⁺): gef. (ber.) m/z = 937.2020 (937.2027).
APCI-HRMS(+) (EtOH, C₃₆H₃₈ClN₂O₂P₃H⁺): gef. (ber.) m/z = 819.1399 (819.1383)
APCI-HRMS(+) (EtOH, C₃₂H₂₈Cl₂N₂O₈P₂H⁺): gef. (ber.) m/z = 701.0771 (701.0759).
APCI-HRMS(+) (EtOH, C₂₈H₁₈Cl₃N₂O₄PH⁺): gef. (ber.) m/z = 583.0143 (583.0133).

Versuch 3

DDP 35 (0.12 g, 0.13 mmol, 1.0 eq) und PCl₅ (0.17 g, 0.81 mmol, 6.0 eq) wurden in 5 mL Toluol bei 180 °C gerührt. Nach 24 h wurde das Zielprodukt massenspektrometrisch beobachtet. Nach weiteren 6 d bei 180 °C wurde die Reaktionssuspension mit gesättigter NaHCO₃-Lösung versetzt. Dabei fiel ein brauner Feststoff aus, der sich zu einem violetten Feststoff zersetzte. Das Zielprodukt konnte nicht nachgewiesen werden.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, C₂₄H₈Cl₄N₂H⁺): gef. (ber.) m/z = 446.9469 (466.9487).

Versuch 4

DDP 35 (0.24 g, 0.28 mmol, 1.0 eq) und PCl₅ (0.35 g, 1.67 mmol, 6.0 eq) wurden in 5 mL 1,2-Dichlorbenzol 66 h bei 180 °C gerührt. Die erhaltene rote Suspension wurde mit 100 mL DCM, filtriert und der Filterkuchen mit DCM gewaschen bis die Waschlösung farblos wurde. Das Filtrat wurde mit verdünnter Essigsäure und NaHCO₃-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und über Kieselgel filtriert. Das orange-braune Filtrat zeigte eine gelbe Fluoreszenz. Zum Entfernen des 1,2-Dichlorbenzols wurde das Filtrat mit *n*-Pentan versetzt und über Kiesegel filtriert. Zunächst wurde mit *n*-Pentan das

Lösungsmittel, dann mit Chloroform das Produkt eluiert. Das Filtrat zeigte im ^1H -NMR-Spektrum aromatische Signale mit einer chemischen Verschiebung von 9.96 - 9.87 ppm und 8.86 - 8.60 ppm. Aus dem DCM-Filtrat wurde massenspektrometrisch DDPCl_x ($x = 5, 6, 7, 8$) und aus dem abfiltriertem roten Feststoff das Zielprodukt und DDPCl_5 nachgewiesen.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{24}\text{H}_4\text{Cl}_8\text{N}_2\text{H}^+$): gef. (ber.) $m/z = 604.7889$ (604.7899).
 APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{24}\text{H}_5\text{Cl}_7\text{N}_2\text{H}^+$): gef. (ber.) $m/z = 568.8309$ (568.8317).
 APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{24}\text{H}_6\text{Cl}_6\text{N}_2\text{H}^+$): gef. (ber.) $m/z = 534.8697$ (534.8707).
 APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{24}\text{H}_7\text{Cl}_5\text{N}_2\text{H}^+$): gef. (ber.) $m/z = 500.9087$ (500.9097).
 APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{24}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{N}_2\text{H}^+$): gef. (ber.) $m/z = 446.9480$ (466.9487).

Versuch 5

DDP 35 (0.12 g, 0.14 mmol, 1.0 eq) und PCl_5 (0.06 g, 0.28 mmol, 2.0 eq) wurden in 3 mL 1,2-Dichlorbenzol 3 d bei 170 °C gerührt. Es entstand eine braun-orange Lösung. Nach 20 h zeigte eine Reaktionskontrolle $\text{DDPCl}_3(\text{OPOCl}_2)$ als ein Produkt. Nach 3 d wurde die Reaktionslösung in Ethanol suspendiert, ein brauner Feststoff abfiltriert und mit Chloroform extrahiert. Aus der Chloroform-Lösung konnte massenspektrometrisch $\text{DDPCl}_2(\text{OP}(\text{OEt})_2)_2$ nachgewiesen werden.

Versuch 6

DDP 35 (0.12 g, 0.14 mmol, 1.0 q) und PCl_5 (0.09 g, 0.43 mmol, 3.0 eq) wurden in 3 mL 1,2-Dichlorbenzol 3 d bei 170 °C gerührt. Nach 3 d wurde die Reaktionslösung in Ethanol suspendiert, der Feststoff abfiltriert und mit Chloroform extrahiert. Aus der Chloroform-Lösung wurden massenspektrometrisch $\text{DDP}(\text{OPO}(\text{OEt})_2)_{4-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) nachgewiesen

MS APCI-HRMS(+) (CHCl_3 , $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{P}_3\text{H}^+$): gef. (ber.) $m/z = 819.1389$ (819.1383).
 APCI-HRMS(+) (CHCl_3 , $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{H}^+$): gef. (ber.) $m/z = 701.0766$ (701.0771).
 APCI-HRMS(+) (CHCl_3 , $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{PH}^+$): gef. (ber.) $m/z = 583.0138$ (583.0143).

Versuch 7

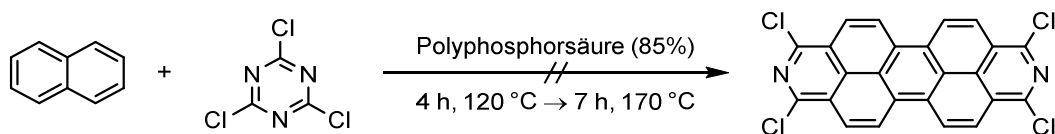
DDP 35 (0.18 g, 0.2 mmol, 1.0 eq) und PCl_5 (0.18 g, 1.7 mmol, 4.0 eq) wurden in 5 mL 1,2-Dichlorbenzol 3 d bei 170 °C gerührt. Nach 20 h wurde die Reaktionslösung mit 50 mL Ethanol versetzt, 18 h gerührt und der braune Feststoff von der braunen Lösung abgetrennt. Massenspektrometrisch wurde im Ethanol-Filtrat nur $\text{DDP}(\text{OP}(\text{OEt})_2)_4$ nachgewiesen. Der braune Feststoff wurde mit DCM gewaschen und mit heißem 1,2-Dichlorbenzol extrahiert. Aus der abgekühlten 1,2-Dichlorbenzol-Lösung fiel ein brauner Feststoff aus, der über Filterpapier abfiltriert und mit *n*-Pentan gewaschen wurde. Massenspektrometrisch enthielt der so erhaltene Feststoff DDPCl_4 als einziges chloriertes DDP.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, $C_{24}H_8Cl_4N_2H^+$): gef. (ber.) $m/z = 466.9481$ (466.9487).

Versucht 8

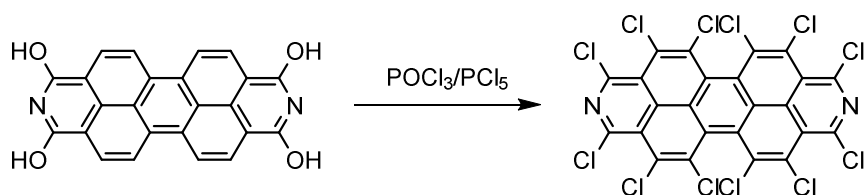
DDP 35 (0.10 g, 0.1 mmol, 1.0 eq) und Tetramethylammoniumchlorid (0.08 g, 0.7 mmol, 6.0 eq) wurden in 5 mL Toluol 20 h bei Raumtemperatur und 5 h bei 70 °C gerührt. Es konnte keine Umsetzung beobachtet werden. HCl (4 M in Dioxan, 0.1 mL) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Es konnte kein Umsatz beobachtet werden.

8.5.7.4 Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetrachloro-2,9-diazadibenzoperylen



Naphthalin (0.21 g, 1.68 mmol, 1.0 eq) und Cyanurchlorid (0.44 g, 2.41 mmol, 1.4 eq) wurde in 5.9 g Polyphosphorsäure (85%) wurde 4 h bei 120 °C und 7 h bei 170 °C gerührt. Es konnte kein Umsatz beobachtet werden.

8.5.8 Dodecachloro-2,9-diazadibenzoperylen



Versuch 1

DDP 6 (0.44 g, 1.12 mmol, 1.0 eq) in $POCl_3$ (5.0 mL, 53.0 mmol) wurde mit PCl_5 (2.10 g, 10 mmol, 10.0 eq) 18 h bei Raumtemperatur, 6 h bei 85 °C und 18 h bei 180 °C gerührt. Die gebildete rotbraune Suspension wurde mit H_2O versetzt und mit DCM extrahiert. Aus der Lösung wurden massenspektrometrisch als Hauptprodukte $DDPCL_9$ und $DDPCL_{10}$ nachgewiesen.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, $C_{24}H_3Cl_9N_2H^+$): gef. (ber.) $m/z = 638.7499$ (638.7506).

APCI-HRMS(+) (DCM, $C_{24}H_2Cl_{10}N_2H^+$): gef. (ber.) $m/z = 672.7112$ (672.7119).

Versuch 2

DDP 6 (0.29 g, 0.74 mmol, 1.0 eq) in $POCl_3$ (5 mL, 53.0 mmol) wurde mit PCl_5 (2.30 g, 11.1 mmol, 15.0 eq) 3 d bei 180 °C gerührt. Durch Zugabe des Reaktionsgemisches zu Wasser wurde die Reaktion beendet, der ausgefallene rote Feststoff filtriert und mit H_2O nachgewaschen. Der Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet und aus heißem Chlorbenzol umkristallisiert. Bei Zugabe von *n*-Pentan fielen

feine rote Nadeln aus, die in DCM löslich sind. Aus den ausgefallenen Nadeln konnte massenspektrometrisch DDPCl_{10} als Hauptprodukt neben DDPCl_9 und DDPCl_8 nachgewiesen werden. Das Filtrat enthielt vor allem DDPCl_{11} .

MS APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{24}\text{H}_2\text{Cl}_{10}\text{N}_2\text{H}^+$): gef. (ber.) $m/z = 672.7122$ (672.7117).
 APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{24}\text{HCl}_{11}\text{N}_2\text{H}^+$): gef. (ber.) $m/z = 706.6730$ (706.6729).

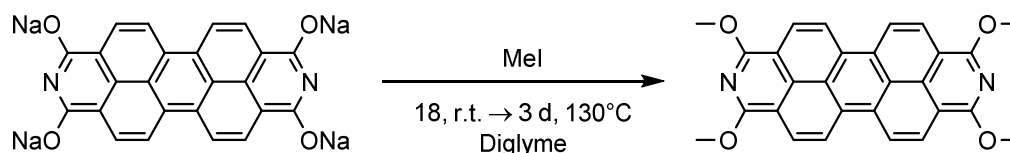
Versuch 3

DDP 6 (0.3 g, 0.77 mmol, 1.0 eq) wurde in 1 mL POCl_3 und 5 mL 1,2-Dichlorbenzol mit PCl_5 (3.2 g, 15.4 mmol, 20 eq) 3 d bei 170 °C gerührt. Nach Versetzen des Reaktionsgemisches mit 100 mL Wasser wurde das Produkt mit 200 mL Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mit 100 mL Wasser und NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Beim Einengen fiel Feststoff aus, der abfiltriert und mit *n*-Pentan gewaschen wurde. Der Feststoff und das Filtrat wurden säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Der rote Feststoff enthielt DDPCl_{12} als Haupt- und wenig DDPCl_{11} als Nebenprodukt. Das Filtrat enthielt ein Produktgemisch aus DDPCl_x ($x = 4 - 12$).

MS APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{24}\text{HCl}_{12}\text{N}_2\text{H}^+$): gef. (ber.) $m/z = 742.6315$ (742.6311).

8.5.9 Tetraalkyl- und aryether-2,9-diazadibenzoperylene

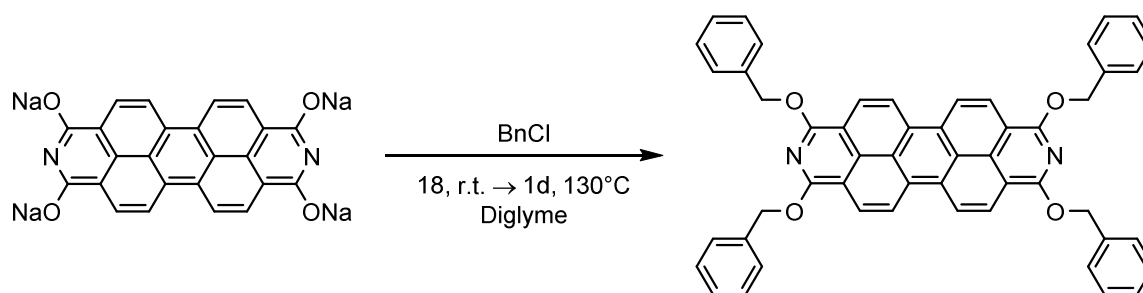
8.5.9.1 1,3,8,10-Tetramethyloxy-2,9-diazadibenzoperylen



Reduziertes PTCDI-Natriumsalz (0.10 g, 0.21 mmol 1.0 eq) wurde in 5 mL Toluol mit Methyljodid (0.05 mL, 0.83 mmol, 4.0 eq) versetzt und die grau-schwarze Suspension mit schwach grüner Fluoreszenz wurde 18 h bei Raumtemperatur und weitere 3 d bei 80 °C gerührt. Die orangefarbene Reaktionslösung wurde mit 5 mL 2 M Natronlauge versetzt, mit DCM extrahiert und filtriert. Das Produkt konnte massenspektrometrisch aus dem Filtrat nachgewiesen werden.

MS APCI-HRMS(+) (DCM, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{H}^+$): gef. (ber.): $m/z = 449.1499$ (449.1496).

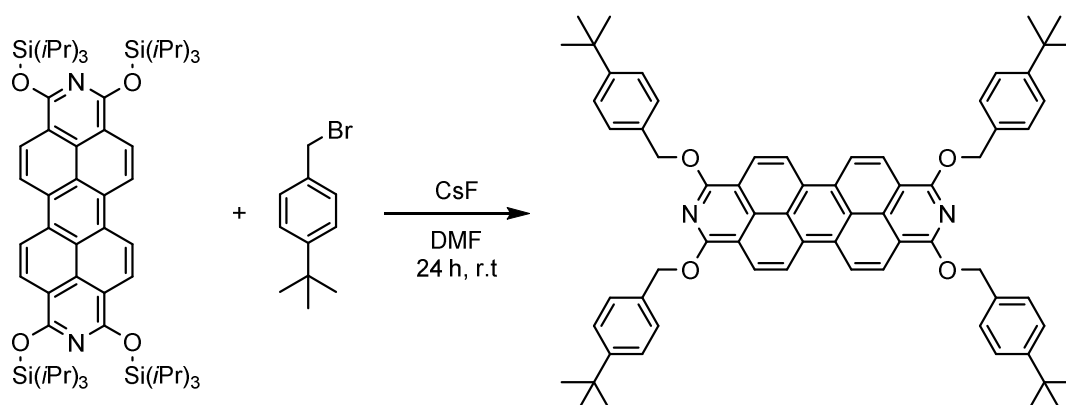
8.5.9.2 1,3,8,10-Tetrabenzoyloxy-2,9-diazadibenzoperylen



Reduziertes PTCDI-Natriumsalz wurde mit einem Überschuss Benzylchlorid (0.5 mL) 18 h bei 100 °C und 1 d bei 130 °C in Diglyme gerührt. Es wurde eine orangefarbene Lösung mit dunklem Niederschlag erhalten. Die Lösung wurde über Kieselgel filtriert. Aus dem Filtrat wurde massenspektrometrisch zweifach bis sechsfach benzyliertes DDP nachgewiesen.

MS APCI-HRMS(+) ($C_{52}H_{34}O_4N_2H^+$): gef. (ber.): $m/z = 751.2559$ (751.5291).

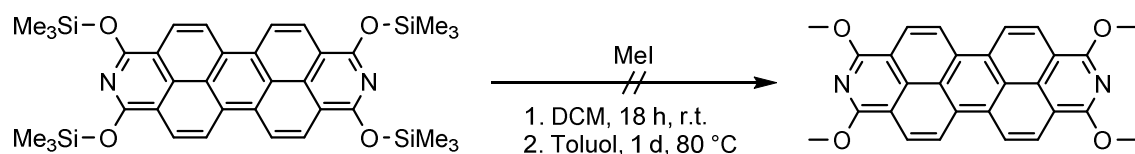
8.5.9.3 1,3,8,10-Tetra(4-*tert*-butylbenzyloxy)-2,9-diazadibenzoperylen



DDP 3 (0.25 g, 0.25 mmol, 1.0 eq) und Caesiumfluorid (0.32 g, 2.1 mmol, 8.4 eq) wurden in 5 mL DMF mit 4-*tert*-Benzylbromid versetzt (0.3 mL, 1.63 mmol, 6.5 eq) und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt und mit Ethylacetat extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und die zähe grünbraune Masse in *n*-Pentan gelöst und über Kieselgel filtriert. Aus dem erhaltenen Gemisch konnte das Zielprodukt massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

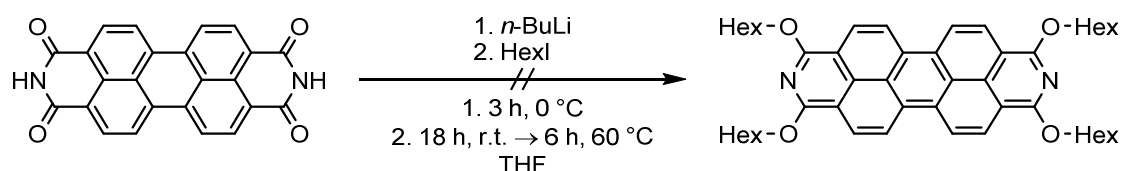
MS APCI-HRMS(+) ($DCMC_{68}H_{68}O_4N_2H_1^+$): gef. (ber.): $m/z = 977.5251$ (977.5252).

8.5.9.4 Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetramethoxy-2,9-diazadibenzoperylen



DDP 1 (0.16 g, 0.24 mmol, 1.0 eq) wurde in 5 mL DCM mit Methyljodid (0.06 mL, 1.0 mmol, 4.2 eq) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Bei Methyljodid-Zugabe wurde keine Farbänderung beobachtet. Nach 18 h wurde kein Eduktumsatz beobachtet und alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt. 0.1 mL Methyljodid wurden in 5 mL Toluol zugegeben und bei 80 °C gerührt. Es konnte keine Produktbildung nach 1 d nachgewiesen werden, so dass die Reaktion beendet wurde.

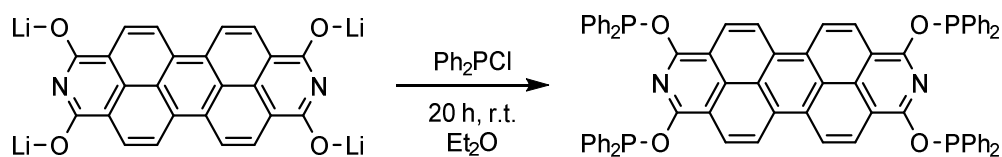
8.5.9.5 Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetrahexyloxy-2,9-diazadibenzoperylen



PTCDI (2.0 g, 5.1 mmol, 1.0 eq) wurde in 50 mL THF suspendiert und mit *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 9.0 mL, 22.3 mmol, 4.4 eq) 3 h bei 0 °C gerührt. Hexyliodid (7.8 mL, 25.5 mmol, 5 eq) wurde zugegeben und die Reaktionssuspension 18 h bei Raumtemperatur und 6 h bei 60 °C gerührt. Es konnte kein Umsatz beobachtet und kein Produkt nachgewiesen werden.

8.5.10 Tetraphosphinit-2,9-diazadibenzoperylene

8.5.10.1 1,3,8,10-Tetrakis(diphenylphosphinit)-2,9-diazadibenzoperylen **DDP 40**



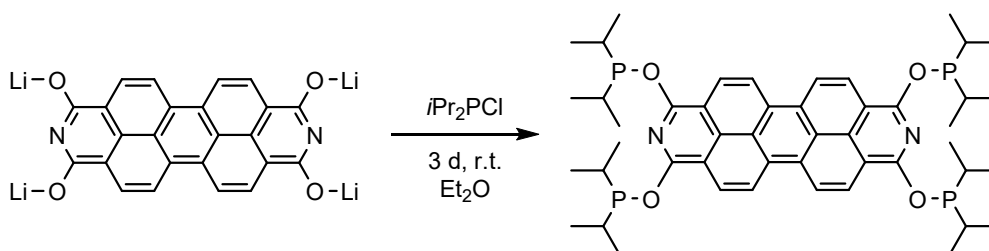
DDP 7 (0.20 g, 0.48 mmol, 1.0 eq) wurde in 10 mL Diethylether suspendiert und mit Chlorodiphenylphosphin (0.4 mL, 2.1 mmol, 4.4 eq) 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich ein brauner Feststoff, der abfiltriert, mit Diethylether und *n*-Pentan gewaschen und in DCM gelöst wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde sauberes Produkt erhalten.

Ausbeute 0.16 g (0.14 mmol, 30%) brauner Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.72 (d, ³J_{HH} = 9.4 Hz, 4H), 8.40 (d, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 4H), 7.71 (d, ³J_{HP} = 27.4 Hz, 16H), 7.37 (s, 24H) ppm.

¹³C-NMR	126 MHz, CDCl ₃ : δ = 154.2, 141.1 (d, $^1J_{PC}$ = 20.6 Hz), 135.5, 131.3 (d, $^2J_{PC}$ = 24.1 Hz), 129.7, 128.5 (d, $^3J_{PC}$ = 6.2 Hz), 126.7, 124.1, 121.9, 120.9, 110.6 ppm.
³¹P-NMR	101 MHz, CDCl ₃ : δ = 106.8 ppm.
IR	$\tilde{\nu}$ = 1621 (w), 1584 (w), 1551 (w), 1466 (w), 1392 (m), 1353 (m), 1289 (m), 1182 (w), 1161 (m), 1082 (m), 1025 (w), 957 (m), 916 (w), 765 (s), 739 (m), 692 (s), 646 (m), 511 (m) cm ⁻¹ .
UV/Vis	DCM: λ_{abs} = 524, 489, 456, 429, 250 nm.
PL	DCM, λ_{ex} = 350 nm: λ_{em} = 473, 504, 534, 568 nm.
CHN	(C ₇₂ H ₄₈ N ₂ O ₄ P ₄ , 1129.08 g/mol) gef. (ber.) C: 67.20% (69.40%), N: 3.06% (2.89%), H: 8.26 % (8.32%).
CV	(DCM, vs Fc/Fc ⁺): E _{Red2} = -2.38 V, E _{Red1} = -0.74 V, E _{Ox1} = 0.05 V, E _{Ox2} = 0.17 V, E _{Ox3} = 1.29 V.

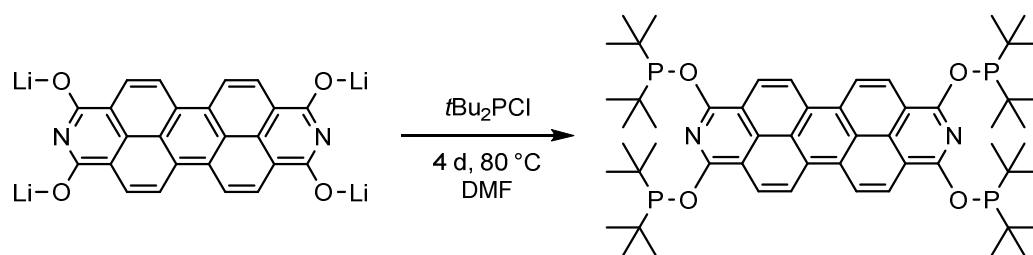
8.5.10.2 1,3,8,10-Tetra-(di-*iso*-propylphosphinit)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 41



DDP 7 (1.22 g, 2.9 mmol, 1.0 eq) und Chlorodi-*iso*-propylphosphin (0.96 mL, 12.9 mmol, 4.4 eq) wurden in 10 mL Diethylether für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde der Feststoff mit Chloroform extrahiert, filtriert und im Feinvakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit Diethylether und *n*-Pentan gewaschen.

Ausbeute	1.06 g (1.24 mmol, 42%) rotbrauner Feststoff.
¹H-NMR	300 MHz, CDCl ₃ : δ = 8.73 ppm (d, $^3J_{HH}$ = 9.4 Hz, 4H), 8.34 (d, $^3J_{HH}$ = 9.4 Hz, 4H), 2.26 (m, 8 H, CH), 1.23 (m, 48 H, CH ₃) ppm.
³¹P-NMR	101 MHz, CDCl ₃ : δ = 147.3 ppm.
IR	$\tilde{\nu}$ = 1626 (s), 1567 (m), 1470 (s), 1400 (s), 1371 (s), 1355 (s), 1298 (s), 1264 (s), 1202 (s), 1180 (s), 1156 (s), 1084 (s), 1021 (s), 971 (m), 924 (m), 824 (m), 802 (m), 777 (w), 710 (s), 660 (s), 639 (s), 606 (s), 569 (s), 506 (s), 452 (m), 442 (m) cm ⁻¹ .
UV/Vis	DCM: λ_{abs} = 498, 460 nm.
PL	DCM, λ_{ex} = 450 nm: λ_{em} = 512, 537 nm.
CV	(DCM, vs Fc/Fc ⁺): E _{Red2} = -2.31 V, E _{Ox1} = 0.01 V, E _{Ox2} = 0.29 V.

8.5.10.3 1,3,8,10-Tetra-(di-*tert*-butylphosphinit)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 42



DDP 7 (0.61 g, 1.5 mmol, 1.0 eq) und Chlorodi-*tert*-butylphosphin (2.71 g, 11.8 mmol, 8.0 eq) wurden in 50 mL DMF 4 d bei 80°C gerührt. DMF wurde entfernt und das Rohprodukt in Chloroform gelöst und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde der Feststoff mit *n*-Pentan gewaschen und das Produkt als rotbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute 1.17 g (1.20 mmol, 82%) rotbrauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, CDCl_3 : δ = 8.83 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.5 Hz, 4H), 8.52 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.3 Hz, 4H), 1.34 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 11.4 Hz, 72H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ 75 MHz, CDCl_3 : δ = 156.5 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 8.0 Hz), 134.6, 126.6, 124.7, 122.2, 120.3, 110.1, 36.1 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 30.2 Hz), 28.1 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 16.8 Hz) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ 101 MHz, CDCl_3 : δ = 153.5 ppm.

MS APCI-HRMS(+) ($\text{DCMC}_{56}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{H}^+$): gef. (ber.) m/z = 969.5142 (969.5141).

IR $\tilde{\nu}$ = 2938 (m), 2890 (m), 2857 (m), 1685 (s), 1620 (m), 1585 (m), 1545 (m), 1466 (m), 1393 (m), 1349 (m), 1290 (m), 1259 (m), 1197 (s), 1183 (s), 1162 (m), 1084 (m), 1034 (s), 1010 (s), 955 (m), 918 (m), 806 (m), 790 (m), 753 (m), 715 (m), 706 (m), 667 (s), 639 (m), 608 (m), 591 (m), 501 (s), 458 (m), 427 (m) cm^{-1} .

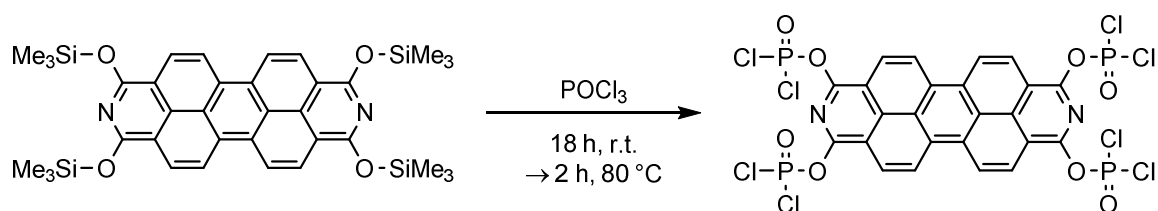
UV/Vis DCM: λ_{abs} = 498, 462, 434 nm.

PL DCM, λ_{ex} = 450 nm: λ_{em} = 540, 580 nm.

CV (DCM, vs Fc/Fc^+): E_{Red1} = -0.32 V, E_{Ox1} = 0.14 V, E_{Ox2} = 0.17 V, E_{Ox3} = 0.75 V.

8.5.11 Tetraphosphat-2,9-diazadibenzoperylene

8.5.11.1 1,3,8,10-Tetrakis(dichlorophosphat)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 35



DDP 1 (2.75 g, 4.0 mmol, 1.0 eq) wurde in POCl_3 (5.0 mL, 8.2 g, 53 mmol, 14.3 eq) 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die zähe Suspension wurde mit weiteren 5 mL POCl_3 versetzt, 2 h bei Raumtemperatur und 2 h bei 80 °C gerührt. Der in Wasser lösliche Feststoff wurde in 150 mL THF suspendiert, filtriert und mit *n*-Pentan nachgewaschen.

Ausbeute 2.78 g (3.2 mmol, 80%) orange-brauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, CDCl_3 : δ = 9.37 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.6 Hz, 4H), 8.68 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.5 Hz, 4H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ 101 MHz, CDCl_3 : δ = 0.7 (s) ppm.

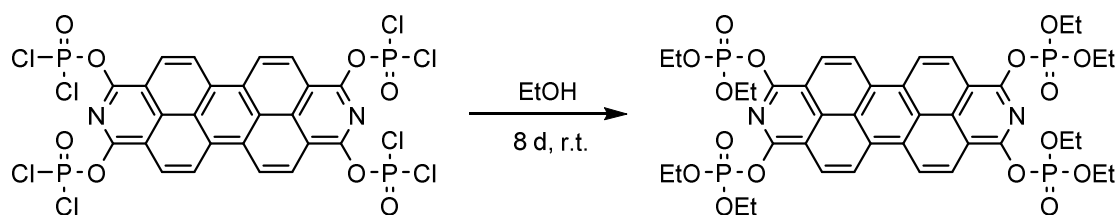
MS APCI(+)-HRMS ($\text{C}_{24}\text{H}_8\text{Cl}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{H}^+$): gef. (ber.) m/z = 860.6757 (860.6760).

IR $\tilde{\nu}$ = 2956 (w), 1690 (w), 1628 (w), 1588 (w), 1555 (m), 1482 (m), 1403 (s), 1350 (m), 1291 (vs), 1184 (m), 1166 (m), 1140 (m), 1066 (m), 1028 (w), 976 (vs), 931 (m), 846 (vs), 788 (s), 700 (m), 645 (m), 591 (s), 524 (s) cm^{-1} .

UV/Vis DCM: λ_{abs} = 474 nm.

PL DCM, λ_{ex} = 350 nm: λ_{em} = 497, 527, 565 nm.

8.5.11.2 1,3,8,10-Tetrakis(diethylphosphat)-2,9-diazadibenzoperylen DDP 36



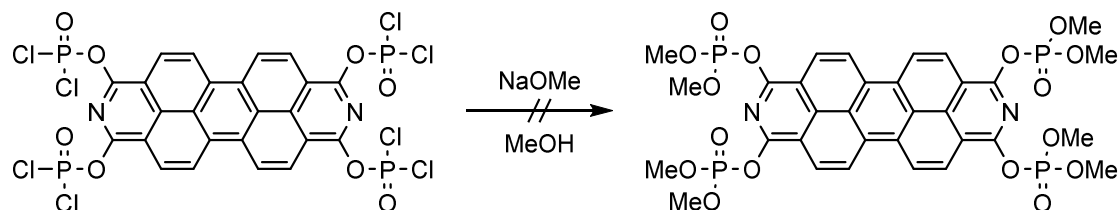
DDP 35 (0.23 g, 0.26 mmol, 1.0 eq) wurde in 5 mL Ethanol 8 d bei Raumtemperatur gerührt. Triethylphosphat wurde als Nebenprodukt nachgewiesen. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum vollständig entfernt und der schwarz-brauner Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen.

$^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, CD_2Cl_2 : δ = 8.89 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.6 Hz, 4H), 8.36 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.4 Hz, 4H), 4.55 - 4.38 (m, 16H), 1.42 (td, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1, $^4J_{\text{PH}}$ = 0.7 Hz, 24H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ 101 MHz, CDCl_3 : δ = -8.1 ppm.

MS APCI-HRMS(+) ($\text{DCMC}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{P}_4\text{H}^+$): gef. (ber.) m/z = 937.2027 (937.2020).

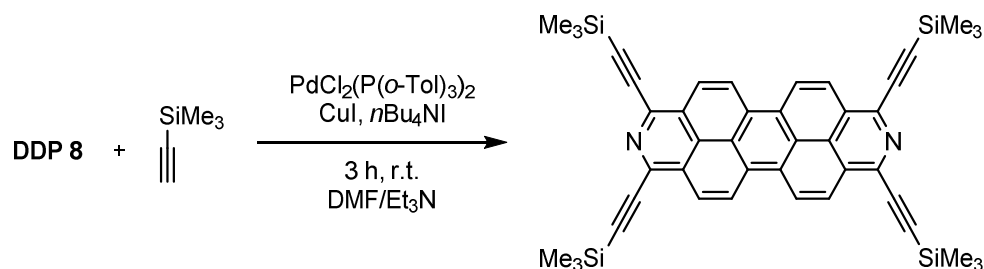
8.5.11.3 Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetrakis(dimethylphosphat)-2,9-diazadibenzoperylen



DDP 35 (0.09 g, 0.10 mmol, 1.0 eq) wurde mit Natriummethanolat (0.05 g, 0.90 mmol, 9.2 eq,) in 5 mL Methanol bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich eine rot-violette Lösung. Bei Luftkontakt entstand eine schwarze, in organischen Lösungsmitteln unlösliche Suspension. Es konnte massenspektrometrisch kein Zielprodukt nachgewiesen werden.

8.5.12 Alkynyl-2,9-Diazadibenzoperylen

8.5.12.1 1,3,8,10-Tetrakis(trimethylsilylacetylen)-2,9-diazadibenzoperylen **DDP 24**



DDP 8 (280 mg, 0.30 mmol, 1.0 eq), CuI (35 mg, 0.18 mmol, 0.6 eq), Pd(PoTol₃)₂Cl₂ (35 mg, 0.05 mmol, 0.15 mmol) und *n*-Bu₄NI (660 mg, 1.8 mmol, 6.0 eq) wurden evakuiert, dreimal mit Stickstoff geflutet und in DMF/Et₃N (5 mL/1 mL) suspendiert. Nach 10 Minuten wurde Trimethylsilylacetylen (0.25 mL, 1.8 mmol, 6.0 eq) zugegeben und die Reaktionslösung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde mit DCM/*n*-Pentan (1/1) über Kieselgel eluiert. Säulenchromatographisch konnten Nebenprodukte nicht abgetrennt werden, so dass sauberes Produkt mittels präparativer DC erhalten wurde (Laufmittel DCM/*n*-Pentan, 2/1).

Ausbeute 0.04 g (0.06 mmol, 15%) roter Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CD₂Cl₂: δ = 9.30 (d, ³J_{HH} = 9.5 Hz, 4H), 8.81 (d, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 4H), 0.48 (s, 36H) ppm.

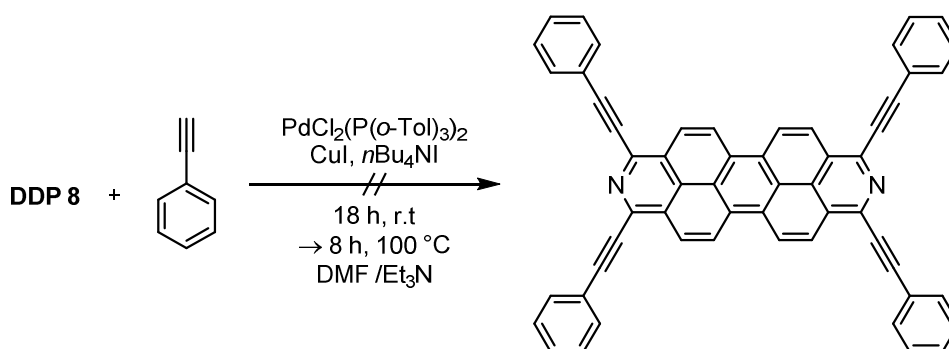
¹³C-NMR 126 MHz, CD₂Cl₂: δ = 137.5, 128.2, 127.6, 127.1, 126.3, 125.9, 122.5, 102.6, 101.8, 1.3 ppm.

²⁹Si-NMR 99 MHz, CD₂Cl₂: δ = -15.9 ppm.

MS FD-HRMS(+) (DCMC₄₄H₄₄N₂Si₄⁺): gef. (ber.) m/z = 712.25662 (712.25815).

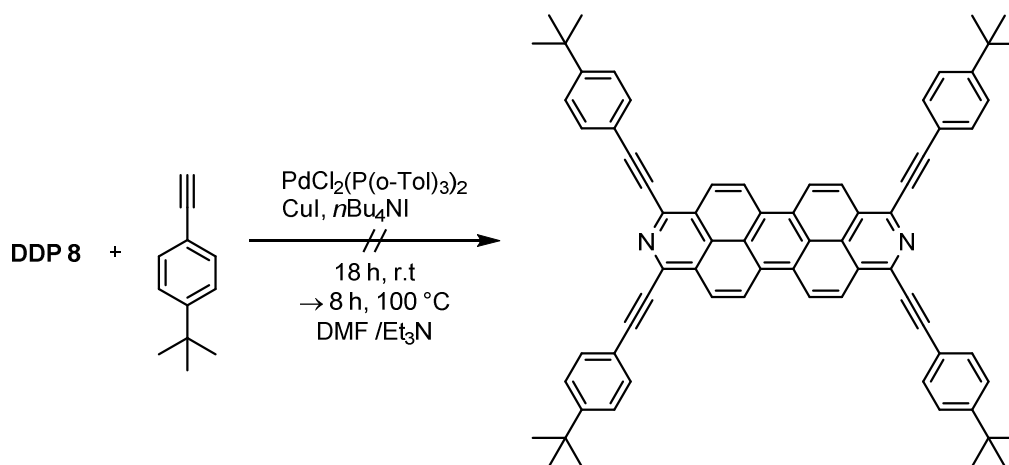
IR	$\tilde{\nu}$ = 3359 (m), 3358 (w), 3195 (w), 2956 (m), 2922 (vs), 2851 (s), 2185 (w), 2160 (w), 2030 (w), 1658 (m), 1632 (s), 1468 (m), 1467 (w), 1422 (w), 1411 (w), 845 (w) cm^{-1} .
UV/Vis	DCM: λ_{abs} = 522, 486, 454, 428 nm.
PL	DCM, λ_{ex} = 350 nm, λ_{em} = 529, 567 nm.
CV	(DCM, vs Fc/Fc ⁺): E_{ox1} = 1.06 V, E_{ox2} = 1.46 V.

8.5.12.2 Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetrakis(phenylacetylen)-2,9-diazadibenzoperylen



DDP 8 (200 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq), Phenylacetylen (0.2 mL, 1.8 mmol, 8.0 eq), *n*-Bu₄NI (1.0 g, 2.6 mmol, 12.0 eq), PdCl₂(P(*o*-Tol)₃)₂ (20 mg, 0.05 mmol, 0.25 eq) und Kupferiodid (0.05 g, 0.26 mmol, 1.2 eq) wurden in DMF/Et₃N (10 mL/2 mL) 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Es entstand eine violette Suspension. Die Reaktion wurde weitere 8 h bei 100 °C und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde keine Produktbildung beobachtet.

8.5.12.3 Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetrakis(4-*tert*-butylphenylacetylen)-2,9-diazadibenzoperylen

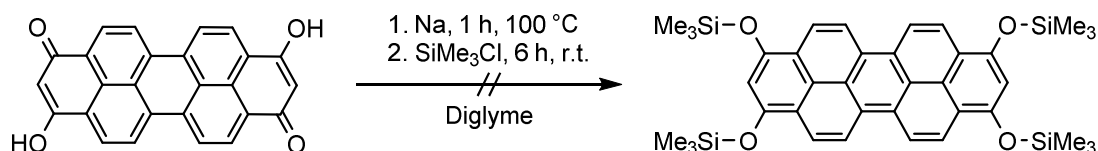


DDP 8 (0.200 mg, 0.22 mmol, 1.0 eq), *tert*-Butylphenylacetylen (0.35 mL, 1.8 mmol, 8.0 eq), Tetra-*n*-butylammoniumiodid (1.0 g, 2.6 mmol, 12.0 eq), Kupferiodid (50 mg, 0.26 mmol, 1.2 eq) und PdCl₂(P(*o*-Tol)₃)₂ (0.02 g, 0.05 mmol) wurden in DMF/Et₃N (10 mL/2 mL) 18 h bei Raumtemperatur

gerührt. Es entstand eine violette Suspension. Die Reaktion wurde weitere 8 h bei 100 °C und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde keine Produktbildung beobachtet.

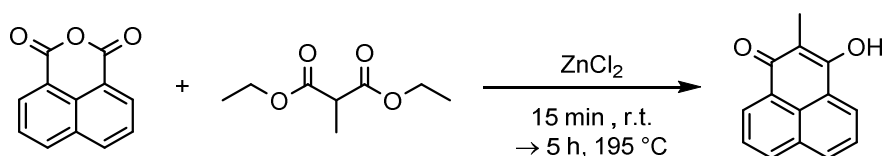
8.5.13 Dibenzoperylene

8.5.13.1 Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetrakis(trimethylsilyloxy)dibenzoperylen



3,10-Dihydroxydibenzoperylen-1,8-dione (0.30 g, 0.77 mmol, 1.0 eq) und Natrium (0.08 g, 3.4 mmol, 4.4 eq) wurden in 10 mL Diglyme 1 h bei 100 °C und 1 h bei 150 °C gerührt. Dabei wurde ein rotbrauner Feststoff und eine grün fluoreszierende Reaktionslösung beobachtet. Trimethylsilylchlorid (0.6 mL, 4.6 mmol, 6.0 eq) wurde zugegeben und die Reaktionssuspension 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach wenigen Minuten färbte sich die Reaktionslösung violett und nach einiger Zeit rotbraun. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt, der verbliebene Feststoff mit 50 mL Chloroform aufgenommen und filtriert. Aus dem Filtrat konnte kein Produkt massenspektrometrisch oder mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

8.5.13.2 3-Hydroxy-2-methyl-1H-phenalen-1-on



Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Literaturvorschrift.^[321]

Naphthalinanhydrid (10.0 g, 50.5 mmol, 1.0 eq), Diethyl-2-methylmalonat (26.0 g, 151.4 mmol, 3.0 eq) und Zinkchlorid (15.1 g, 111.0 mmol, 2.2 eq) wurden 15 Minuten bei Raumtemperatur und 5 h bei 195 °C gerührt. Das erstarrte Reaktionsgemisch wurde in Ammoniak (5% in Wasser) suspendiert und filtriert. Das rote Filtrat wurde mit 2 M Salzsäure-Lösung versetzt bis kein Feststoff mehr ausfiel, der gelbe Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde der Feststoff sauber erhalten und weiter umgesetzt. Das Produkt konnte durch Kristallisation aus heißem Toluol weiter aufgereinigt werden.

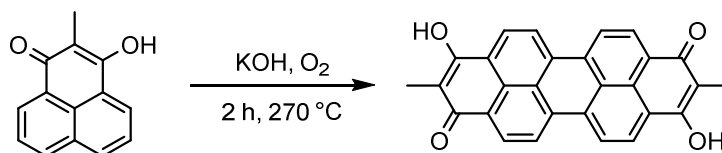
Ausbeute 7.75 g (36.9 mmol, 73%) gelbe Nadeln.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.43 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 2H), 8.09 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.3, $^4J_{\text{HH}}$ = 0.9 Hz, 2H), 7.68 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, 2H), 2.19 (s, 3H) ppm.

¹³C-NMR 75 MHz, CDCl₃: δ = 133.1, 131.9, 126.6, 113.1, 7.9 ppm

MS APCI-HRMS(–) ($C_{14}H_9O_2^-$): gef. (ber.) $m/z = 209.0608$ (209.0608).
CHN ($C_{14}H_{10}O_2$, 210.07 g/mol)
 gef. (ber.) C: 79.82% (79.98%), H: 4.89% (4.79%).

8.5.13.3 3,10-Dihydroxy-2,9-Dimethyl-1,8-dion-dibenzoperylen

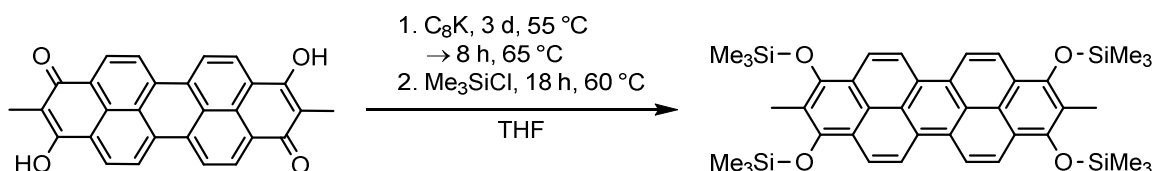


3-Hydroxy-2-methyl-1H-phenalen-1-on (7.5 g, 36 mmol, 1.0 eq) wurde in 25 g KOH unter Rühren für 2 h auf 270 °C erhitzt. Der schwarze Feststoff wurde in 600 mL Wasser gelöst und die erhaltene violette Lösung filtriert. Das Filtrat wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt bis ein brauner Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, in warmen Methanol suspendiert und erneut abfiltriert und so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Der Feststoff wurde an Luft getrocknet.

Ausbeute 7.0 g (16.8 mmol, 94%) dunkelvioletter Feststoff.

MS APCI-HRMS(–) ($C_{28}H_{15}O_4^-$): gef. (ber.) $m/z = 417.1121$ (417.1123).

8.5.13.4 2,9-Dimethyl-1,3,8,10-tetrakis(trimethylsilyloxy)dibenzoperylen DBP 2



3,10-Dihydroxy-2,9-Dimethyl-1,8-dion-dibenzoperylen (2.5 g, 6.0 mmol, 1.0 eq) und C₈K (3.5 g, 25.9 mmol, 4.3 eq) wurden in 100 mL THF suspendiert und 3 d bei 55 °C und 8 h bei 65 °C gerührt. Trimethylsilylchlorid (4.5 mL, 36.0 mmol, 6.0 eq) wurde bei Raumtemperatur langsam zugegeben und die Reaktionslösung 18 h bei 60 °C gerührt. Flüchtige Bestandteile wurden im Feinvakuum entfernt, das Rohprodukt in DCM suspendiert, abfiltriert und mit DCM nachgewaschen, bis das Filtrat farblos war. Die Lösung wurde eingeeengt und über trockenes Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde im Feinvakuum eingeeengt, mit *n*-Pentan gewaschen und anschließend im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute 0.92 g (1.3 mmol, 22%) orangefarbener Feststoff.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: $\delta = 9.01$ (d, $^3J_{HH} = 9.6$ Hz, 4H), 8.42 (d, $^3J_{HH} = 9.4$ Hz, 4H), 2.59 (s, 6H), 0.41 (s, 36H) ppm.

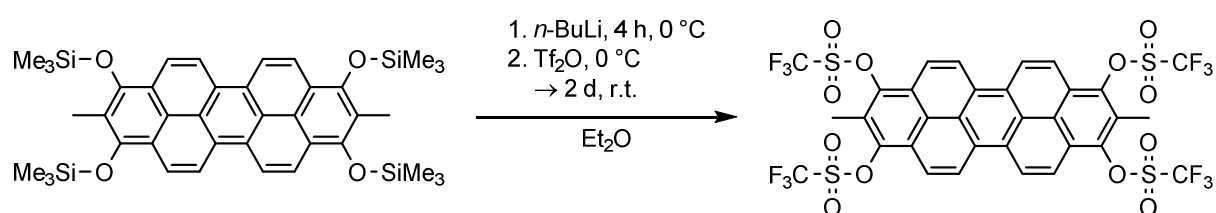
¹³C-NMR 126 MHz, CDCl₃: $\delta = 149.6, 125.6, 125.1, 123.7, 121.9, 120.4, 119.1, 13.2, 1.2$ ppm.

²⁹Si-NMR 99 MHz, CDCl₃: $\delta = 22.4$ ppm.

MS FD-HRMS(+) (DCMC₄₀H₅₀O₄Si₄⁺): gef. (ber.) $m/z = 706.2774$ (706.2786).

IR	$\tilde{\nu}$ = 2955 (w), 2900 (w), 1626 (w), 1587 (w), 1483 (m), 1405 (m), 1387 (m), 1365 (w), 1343 (w), 1304 (m), 1248 (m), 1221 (m), 1172 (m), 1145 (m), 1101 (m), 1034 (w), 915 (s), 838 (s), 787 (m), 756 (m), 705 (m), 691 (m), 657 (m), 568 (w), 457 (w) cm^{-1} .
UV/Vis	DCM: ϵ (λ_{abs}) = 76900 (479 nm), 3890 (449 nm), 14300 (423 nm) $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.
PL	DCM, λ_{ex} = 350 nm: λ_{em} = 488, 521 nm.
CHN	($\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{O}_4\text{Si}_4$, 707.18 g/mol) gef. (ber.) C: 64.39% (67.94%), H: 6.77% (7.13%).
CV	DCM vs Fc/Fc ⁺ : E_{ox1} = 0.26 V, E_{ox2} = 0.61 V.

8.5.13.5 2,9-Dimethyl-1,3,8,10-tetratriflat-dibenzoperylen DBP 2

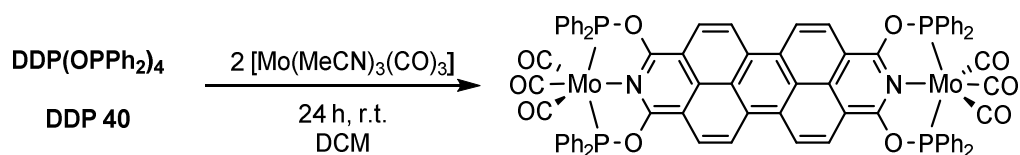


In einem Braunglas-Schlenk wurde **DBP 1** (42 mg, 0.06 mmol, 1.0 eq) in 5 mL Diethylether mit *n*-BuLi (2.9 m in *n*-Hexan, 0.08 mL, 0.24 mmol, 4.0 eq) langsam bei 0 °C versetzt. Es bildete sich ein unlöslicher roter Feststoff, der nach 4 h mit Tf_2O (0.04 mL, 0.2 mmol, 4.0 eq) bei 0 °C versetzt wurde. Die Produktbildung findet laut DC sofort statt. Nach 2 d bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und das Produkt in DCM gelöst, filtriert und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Das Produkt wurde mit *n*-Pentan gewaschen und als brauner Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$	300 MHz, CDCl_3 : δ = 9.29 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.4 Hz, 4H), 8.59 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.8 Hz, 4H), 2.98 (s, 6H) ppm.
$^{19}\text{F-NMR}$	282 MHz, CD_2Cl_2 : δ = -72.8 (s) ppm.
UV/Vis	DCM: λ_{abs} = 457, 429, 408 nm.
PL	DCM: λ_{ex} = 350 nm: λ_{em} = 466, 492 nm.
MS	FD-HRMS(+) ($\text{DCMC}_{32}\text{H}_{14}\text{F}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_4^+$): gef. (ber.) m/z = 945.9169 (945.9177).

8.5.14 DDP-Komplexe mit Gruppe VI-Metallen

8.5.14.1 Umsetzung von DDP 40 mit 2 eq [Mo(CO)₃(MeCN)₃]



DDP 40 (53 mg, 0.05 mmol, 1.0 eq) und [Mo(MeCN)₃(CO)₃] (28 mg, 0.09 mmol, 2.0 eq) wurden in 10 mL DCM 24 h bei Raumtemperatur gerührt und das Produkt nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum erhalten.

Ausbeute Quantitative Umsetzung gemäß ³¹P-NMR-Spektroskopie.

¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.98 (d, ³J_{HH} = 9.5 Hz, 4H), 8.64 (d, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 4H), 7.95 (m, 16H), 7.49 (m, 24H) ppm.

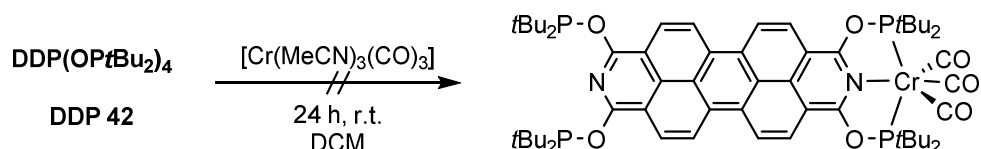
¹³C NMR 126 MHz, CDCl₃: δ = 141.3, 130.6 (d, ²J_{PC} = 15.6 Hz), 130.5 (d, ³J_{PC} = 16.3 Hz), 128.6, 127.3, 122.9 ppm.

³¹P-NMR 101 MHz, CDCl₃: δ = 188.7 ppm.

8.5.14.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 1 für die Umsetzungen von DDP 42 mit Gruppe VI-Metallkomplexen

DDP 42 (0.1 g, 0.10 mmol, 1.0 eq) und [M(MeCN)₃(CO)₃] (M = Cr, Mo, W) (0.10 mmol, 1.0 eq) oder (0.21 mmol, 2.0 eq) wurden in 5 mL DCM 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie wurde das Ende der Reaktion festgestellt. Der erhaltene braune Feststoff wurde abzentrifugiert, mehrmals mit *n*-Pentan, Diethylether und Toluol gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

8.5.14.3 Umsetzung von DDP 42 mit 1 eq [Cr(CO)₃(MeCN)₃]



Mittels ³¹P- und ¹H-NMR-Spektroskopie wurde festgestellt, dass sich ein komplexes Gemisch bildete.

³¹P-NMR 101 MHz, CDCl₃: δ = 264.2, 263.6, 262.8, 235.2, 159.3, 158.4, 154.6, 154.2, 153.5, 65.6 ppm.

$$\text{DDP(OPtBu}_2)_4 \xrightarrow[24 \text{ h, r.t.}]{2 [\text{Cr}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3]} \text{DDP 42}$$

$$\text{DDP 42}$$

$^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, CDCl_3 : δ = 8.85 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.5 Hz, 4H), 8.36 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.4 Hz, 4H), 1.58 (d, $^3J_{\text{PH}}$ = 12.5 Hz, 72H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ 126 MHz, CDCl_3 : δ = 157.3, 132.8, 126.9, 124.2, 122.3, 121.7, 108.3, 43.3, 29.2 ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ 101 MHz, CDCl_3 : δ = 264.1 ppm.

UV/Vis DCM: λ_{abs} = 488, 457, 431 nm.

$\text{DDP}(\text{OP}t\text{Bu}_2)_4 \xrightarrow[\text{DCM}]{[\text{Mo}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3], 24 \text{ h, r.t.}}$

³¹P-NMR 101 MHz, C₆D₆: δ = 246.4, 245.0, 154.7, 65.3 ppm.

$$\text{DDP}(\text{OP}^t\text{Bu}_2)_4 \xrightarrow[\text{DCM}]{2 [\text{Mo}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3], 24 \text{ h, r.t.}} \text{DDP } 42$$

¹H-NMR 300 MHz, C₆D₆: δ = 8.58 (d, ³J_{HH} = 9.7 Hz, 4H), 8.31 (d, ³J_{HH} = 9.3 Hz, 4H), 1.56 - 1.47 (m, 72H) ppm.

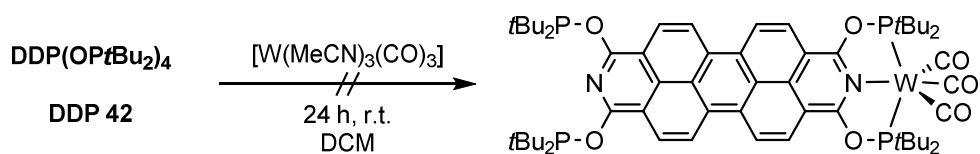
¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 8.88 (d, ³J_{HH} = 9.6 Hz, 4H), 8.40 (d, ³J_{HH} = 9.4 Hz, 4H), 1.60 - 1.51 (m, 72H) ppm.

³¹P-NMR 101 MHz, C₆D₆: δ = 247.3 ppm.³¹P-NMR 101 MHz, CDCl₃: δ = 246.3 ppm.

275

IR	$\tilde{\nu} = 2947$ (w), 2899 (w), 2866 (w), 1942 (s), 1824 (v s), 1697 (w), 1623 (m), 1578 (m), 1552 (w), 1466 (w), 1389 (m), 1358 (m), 1293 (s), 1257 (m), 1240 (m), 1179 (m), 1157 (m), 1085 (m), 1019 (w), 962 (m), 919 (m), 805 (m), 790 (m), 762 (m), 711 (vs), 631 (m), 616 (s), 587 (m), 565 (m), 496 (m), 461 (s) cm^{-1} .
UV/Vis	DCM: $\lambda_{\text{abs}} = 488, 457, 431$ nm.
PL	Keine Fluoreszenz detektiert.

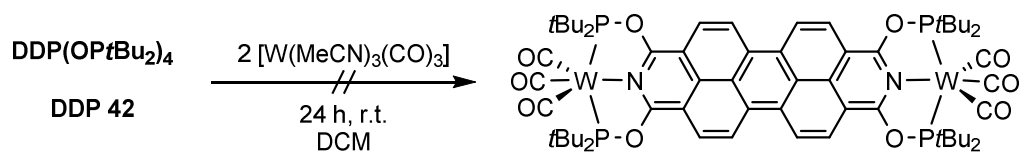
8.5.14.7 Umsetzung von DDP 42 mit 1 eq $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$



Es wurde ein komplexes Gemisch aus gebundenen, freien und oxidierten Liganden erhalten.

^{31}P -NMR 101 MHz, CDCl_3 : $\delta = 227.3, 154.4, 153.3, 146.0, 65.1$ ppm.

8.5.14.8 Umsetzung von DDP 42 mit 2 eq $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$

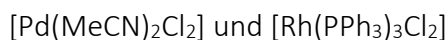


Nach Aufarbeitung wurde das Produkt mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie neben oxidiertem Ligand identifiziert.

^{31}P -NMR 101 MHz, CDCl_3 : $\delta = 227.8$ (Produkt), 66.5 ppm.

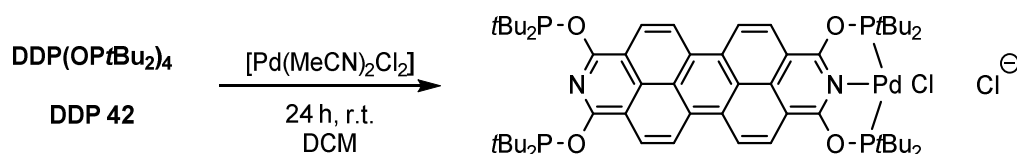
8.5.15 DDP-Komplexe mit späten Übergangsmetallen

8.5.15.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV 2 für die Umsetzungen von **DDP 42** mit



DDP 42 (1.0 eq) und Metallpräkursor (1.0 eq oder 2.0 eq) wurden in DCM gerührt. Mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurde das Ende der Reaktion festgestellt. Der erhaltene Feststoff wurde abzentrifugiert, mehrmals mit *n*-Pentan, Diethylether und Toluol gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

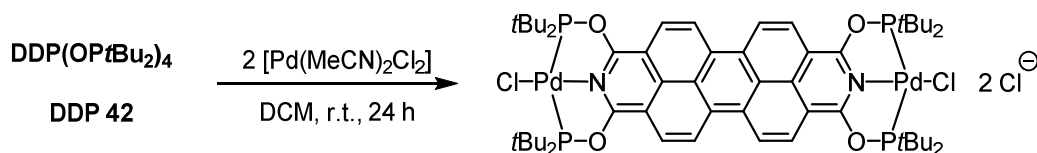
8.5.15.2 Umsetzung von **DDP 42** mit 1 eq $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$



DDP 42 (0.15 g, 0.16 mmol, 1.0 eq), $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$ (0.04 g, 0.16 mmol, 2.0 eq), 15 mL DCM 24 h. Es bildete sich ein Gemisch aus einfach und zweifach gebundenen und freien Liganden, das nicht aufgetrennt werden konnte.

^{31}P -NMR 101 MHz, CH_2Cl_2 : $\delta = 197.1$ ($\text{DDP}(\text{OP}(\text{tBu})_2)_4(\text{PdCl}_2)_2$), 195.5 ($\text{DDP}(\text{OP}(\text{tBu})_2)_4(\text{PdCl}_2)$), 156.9 ($\text{DDP}(\text{OP}(\text{tBu})_2)_4(\text{PdCl}_2)$) ppm.

8.5.15.3 Umsetzung von **DDP 42** mit 2 eq $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$



DDP 42 (0.15 g, 0.16 mmol, 1.0 eq), $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$ (0.08 g, 0.31 mmol, 2.0 eq), 15 mL DCM 24 h.

Ausbeute 83 mg (0.06 mmol, 40%) roter Feststoff.

^1H -NMR 300 MHz, CD_2Cl_2 : $\delta = 10.13$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, 4H), 8.71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.5$ Hz, 4H), 1.70 (t, $^3J_{\text{PH}} = 8.5$ Hz, 72H) ppm.

^{31}P -NMR 101 MHz, CD_2Cl_2 : $\delta = 197.1$ ppm.

^{13}C -NMR 126 MHz, CD_2Cl_2 : $\delta = 155.7, 134.7, 129.7, 128.2, 124.1, 122.7, 111.2, 42.5$ (t, $^2J_{\text{CP}} = 5.1$ Hz), 27.5 (t, $^3J_{\text{PH}} = 3.0$ Hz) ppm.

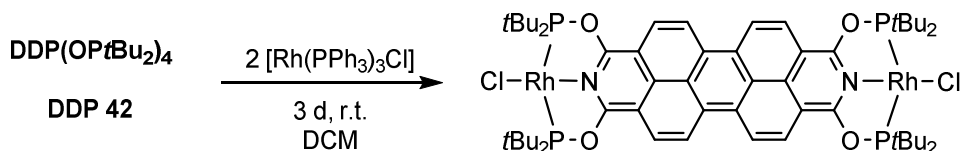
IR $\tilde{\nu} = 2951$ (m), 2862 (m), 1626 (m), 1567 (s), 1527 (w), 1469 (m), 1399 (s), 1371 (m), 1355 (s), 1298 (m), 1265 (w), 1242 (w), 1201 (w), 1180 (m), 1156 (m), 1084 (m), 1021 (w), 971 (s), 945 (w), 923 (s), 824 (m), 803 (s), 777 (s), 710 (m), 660 (m), 639 (m), 606 (m), 569 (w), 506 (m), 452 (s), 442 (s) cm^{-1} .

CHN (C₅₆H₈₀Cl₄N₂O₄P₄Pd₂, 1323.80 g/mol)
 gef. (ber.) C: 49.86% (50.81%), N: 2.52% (2.12%), H: 6.53% (6.09%).

UV/Vis DCM: λ_{abs} = 475, 445, 419 nm.

PL DCM, λ_{ex} = 350 nm: λ_{em} = 530, 571 nm.

8.5.15.4 Umsetzung von DDP 42 mit 2eq [Rh(PPh₃)₃Cl₂]



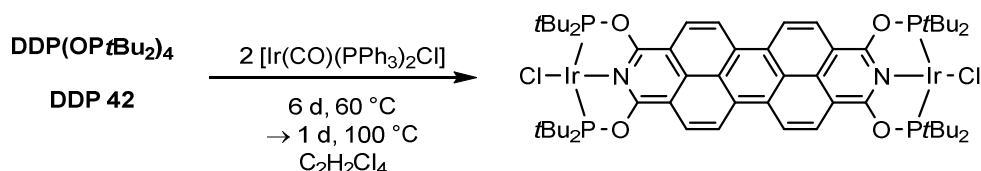
DDP 42 (0.1 g, 0.1 mmol, 1.0 eq), [Rh(PPh₃)₃Cl] (0.19 g, 0.21 mmol, 2.0 eq), 10 mL DCM, 3 d. Das Produkt konnte nicht vom freien Liganden abgetrennt werden.

¹H-NMR 300 MHz, CD₂Cl₂: δ = 8.86 (d, ³J_{HH} = 9.6 Hz, 4H), 8.38 (d, ³J_{HH} = 9.4 Hz, 4H), 1.60 (t, ³J_{HP} = 7.1 Hz, 72H) ppm.

³¹P-NMR 101 MHz, CD₂Cl₂: δ = 201.6 (d, ¹J_{PRh} = 150.2 Hz) ppm.

MS APCI-HRMS(+) (DCMC₅₆H₈₀Cl₂N₂O₄P₄Rh₂H⁺):
 gef. (ber.) m/z = 1245.2631 (1245.2628).

8.5.15.5 Umsetzung von DDP 42 mit 2eq [Ir(CO)(PPh₃)₂Cl]



DDP 42 (0.1 g, 0.1 mmol, 1.0 eq) und [Ir(CO)(PPh₃)₂Cl] (0.2 mmol, 0.16 g, 2.0 eq) wurden in 10 mL DCM bei Raumtemperatur 5 d gerührt. Es fand kein Umsatz statt. Die Reaktion wurde anschließend in Tetrachlorethan 6 d bei 60 °C und 1 d bei 100 °C gerührt. Der Feststoff wurde abzentrifugiert, mit Diethylether und *n*-Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Nicht umgesetztes [Ir(CO)(PPh₃)₂Cl] konnte nicht abgetrennt werden.

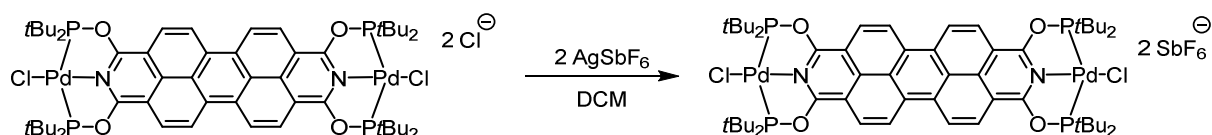
¹H-NMR 300 MHz, CDCl₃: δ = 10.19 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 4H), 8.82 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 4H), 1.67 - 1.56 (m, 72H) ppm.

³¹P-NMR 101 MHz, CDCl₃: δ = 205.0 ppm.

8.5.15.6 Anionenaustausch an [DDP(OPtBu₂)₄(PdCl₂)₂]

[DDP(OPtBu₂)₄(PdCl₂)₂] (0.05 mmol, 1.0 eq) wurde mit je einem Natrium- oder Silbersalz (0.10 mmol, 2.0 eq) in 4 mL DCM bei Raumtemperatur versetzt und die erhaltene Lösung wurde filtriert.

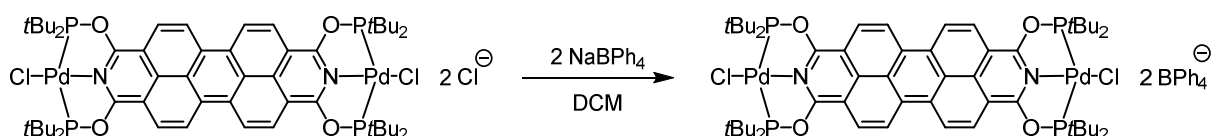
8.5.15.6.1 Umsetzung von [DDP(OPtBu₂)₄(PdCl₂)₂] mit 2 eq NaBPh₄



¹H-NMR 300 MHz, CD₂Cl₂: δ = 9.09 (d, ³J_{HH} = 9.6 Hz, 4H), 8.47 (d, ³J_{HH} = 9.4 Hz, 4H), 7.25 (s, 16H), 6.90 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 16H), 6.74 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 8H), 1.69 (m, 72H) ppm.

³¹P-NMR 101 MHz, CD₂Cl₂: δ = 199.4 ppm.

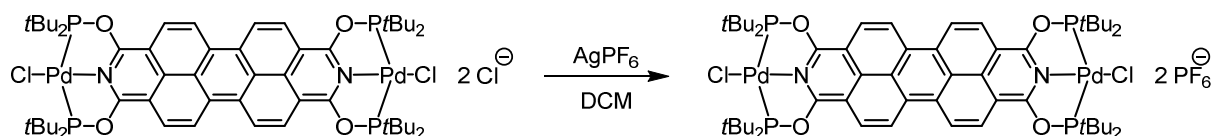
8.5.15.6.2 Umsetzung von [DDP(OPtBu₂)₄(PdCl₂)₂] mit 2 eq AgSbF₆



Es wurde kein Signal im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet.

¹H-NMR 300 MHz, CD₂Cl₂: δ = 9.59 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 4H), 9.06 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 4H), 1.79 - 1.65 (m, 72H) ppm.

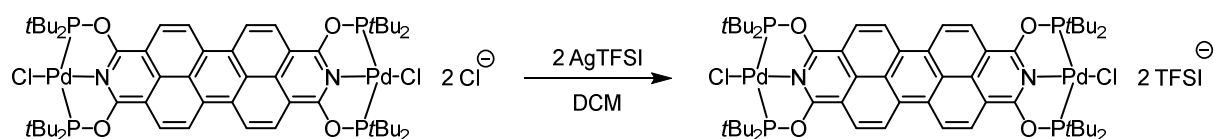
8.5.15.6.3 Umsetzung von [DDP(OPtBu₂)₄(PdCl₂)₂] mit 2 eq AgPF₆



¹H-NMR 300 MHz, CD₂Cl₂: δ = 9.40 (d, ³J_{HH} = 9.6 Hz, 4H), 8.63 (d, ³J_{HH} = 9.5 Hz, 4H), 1.76 - 1.60 (m, 72H) ppm.

³¹P-NMR 101 MHz, CD₂Cl₂: δ = 198.3, -144.8 (PF₆) ppm.

8.5.15.6.4 Umsetzung von [DDP(OPtBu₂)₄(PdCl₂)₂] mit 2 eq AgTFSI

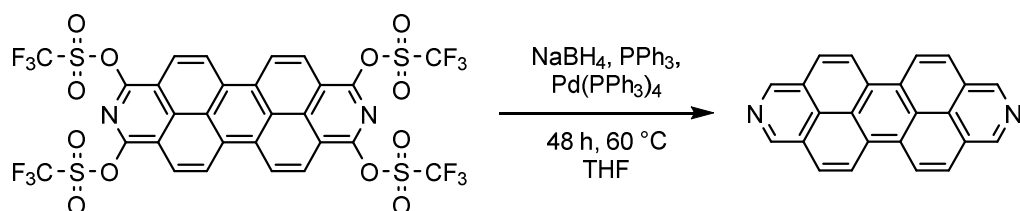


¹H-NMR 300 MHz, CD₂Cl₂: δ = 9.34 (d, ³J_{HH} = 9.6 Hz, 4H), 8.60 (d, ³J_{HH} = 9.4 Hz, 4H), 1.69 (t, ³J_{PH} = 8.5 Hz, 72H) ppm.

³¹P-NMR 101 MHz, CD₂Cl₂: δ = 198.4 ppm.

8.5.15.7 2,9-Diazadibenzoperylen

Versuch 1

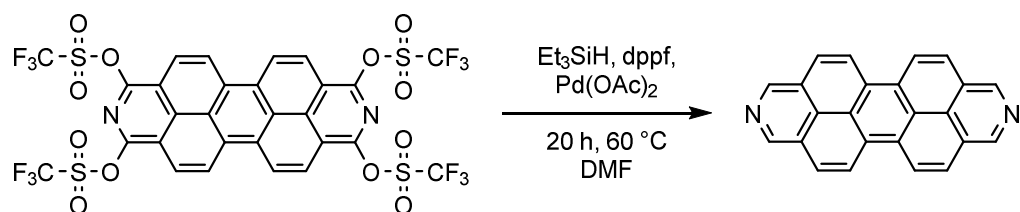


Die Umsetzung erfolgte angelehnt an eine Literaturvorschrift.^[335]

DDP 8 (220 mg, 0.24 mmol, 1.0 eq), PPh₃ (120 mg, 0.48 mmol, 2.0 eq) und Pd(PPh₃)₄ (20 mg, 0.02 mmol, 0.1 eq) wurden mit Natriumborhydrid (50 mg, 1.44 mmol, 6.0 eq) in 25 mL THF versetzt und 18 h bei 60 °C gerührt. Die Reaktionssuspension wurde mit Wasser versetzt und filtriert. Der Feststoff wurde mit Methanol gewaschen und in Pyridin zur Kristallisation gelöst. Es konnte kein sauberes Produkt isoliert werden.

MS APCI-HRMS(+) (DCMC₂₄H₁₂N₂H₁⁺): gef. (ber.) m/z = 329.1074 (329.1073).

Versuch 2

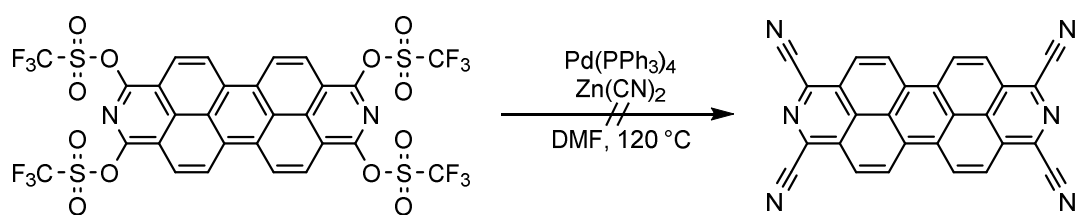


Die Umsetzung erfolgte angelehnt an eine Literaturvorschrift.^[336]

DDP 8 (400 mg, 0.43 mmol, 1.0 eq), dppf (19 mg, 0.04 mmol, 0.01 eq) und Pd(OAc)₂ (8 mg, 0.02 mmol, 0.04 eq) wurden in 10 mL DMF mit Triethylsilan (0.4 mL, 4.3 mmol, 10.0 eq) versetzt und 20 h bei 60 °C gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Feinvakuum entfernt und der verbliebene Feststoff in Pyridin aufgenommen und bei 4 °C gelagert. Das Produkt konnte nicht sauber isoliert werden.

MS APCI-HRMS(+) (DCMC₂₄H₁₂N₂H₁⁺): gef. (ber.) m/z= 329.1070 (329.1073).

Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetracyano-2,9-diazadibenzoperylen



Die Umsetzung erfolgte angelehnt an eine Literaturvorschrift.^[337]

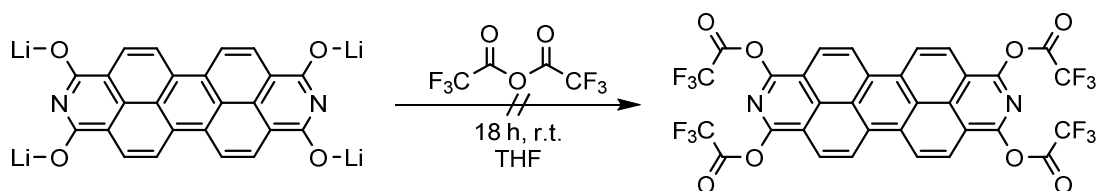
Versuch 1

DDP 8 (0.21 g, 0.23 mmol, 1.0 eq), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.11 g, 0.10 mmol, 0.4 eq) Zinkdicyanid (0.16 g, 1.37 mmol, 6.0 eq) wurden in 5 mL DMF 18 h bei 120°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt. Es konnte kein Zielprodukt nachgewiesen werden.

Versuch 2

DDP 8 (0.08 g, 0.09 mmol, 1.0 eq), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.01 g) und Zinkdicyanid (0.1 g, 0.85 mmol, 9.5 eq) und wurden in 1 mL DMF 4 d bei 120°C gerührt. Die braune Suspension wurde mit gesättigter, wässriger Natriumcarbonat-Lösung versetzt und mit Ethylacetat extrahiert. Es konnte kein Zielprodukt nachgewiesen werden.

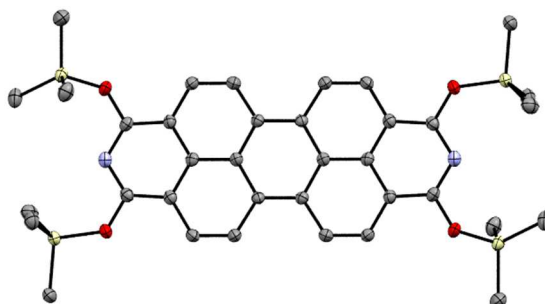
Versuchte Darstellung von 1,3,8,10-Tetrakis(trifluoroacetat)-2,9-diazadibenzoperylen



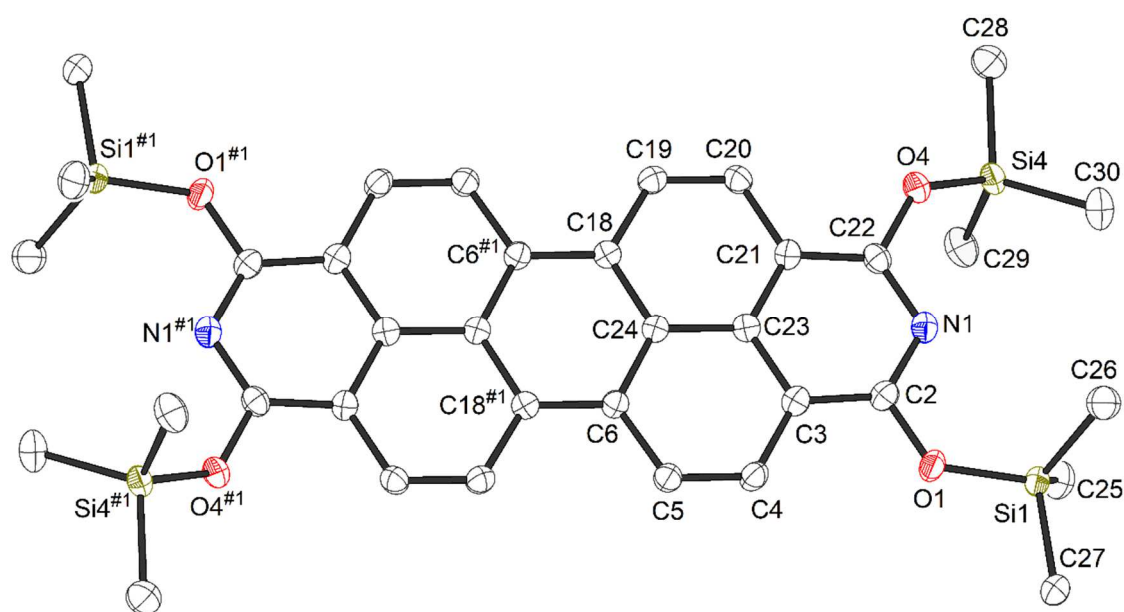
DDP 7 (30 mg, 0.01 mmol, 1.0 eq) wurde in 7 mL THF mit Trifluoressigsäureanhydrid (100 mL, 0.7 mmol, 10 eq) 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ging der rote Feststoff vollständig in Lösung. Es konnte kein Zielprodukt nachgewiesen werden.

8.6 Kristallographischer Anhang

8.6.1 Molekülstruktur von DDP 1, DDP(OSiMe₃)₄

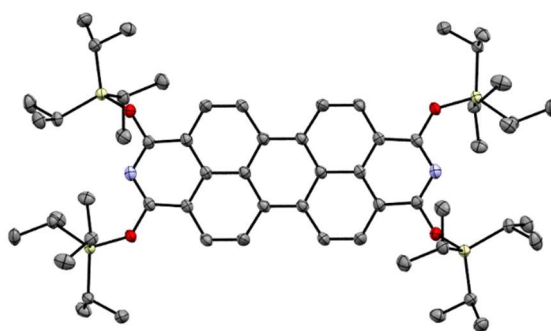


Identification code	EB214	
Habitus, colour	prism, orange	
Crystal size	0.33 x 0.08 x 0.05 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	Z = 1
Unit cell dimensions	a = 6.2474(3) Å b = 13.3642(7) Å c = 13.4155(7) Å	$\alpha = 105.236(4)^\circ$ $\beta = 91.967(4)^\circ$ $\gamma = 98.716(4)^\circ$
Volume	1065.00(10) Å ³	
Empirical formula	C ₃₈ H ₄₈ Cl ₄ N ₂ O ₄ Si ₄	
Moiety formula	C ₃₆ H ₄₄ N ₂ O ₄ Si ₄ , 2(CH ₂ Cl ₂)	
Formula weight	850.94	
Density (calculated)	1.327 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.930 mm ⁻¹	
F(000)	446	
Wavelength	1.54186 Å	
Temperature	100(2) K	
Theta range for data collection	3.425 to 74.544°.	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 7, -16 ≤ k ≤ 16, -10 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	16614	
Independent reflections	4191 [R(int) = 0.0308]	
Completeness to theta = 67.686°	99.1 %	
Observed reflections	3417 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	4191	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Largest diff. peak and hole	0.506 and -0.403 e.Å ⁻³	
Solution	dual space algorithm	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, constr. ref.	
Data / restraints / parameters	4191 / 0 / 251	
Goodness-of-fit on F ²	1.043	
R index (all data)	wR2 = 0.1276	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0447	

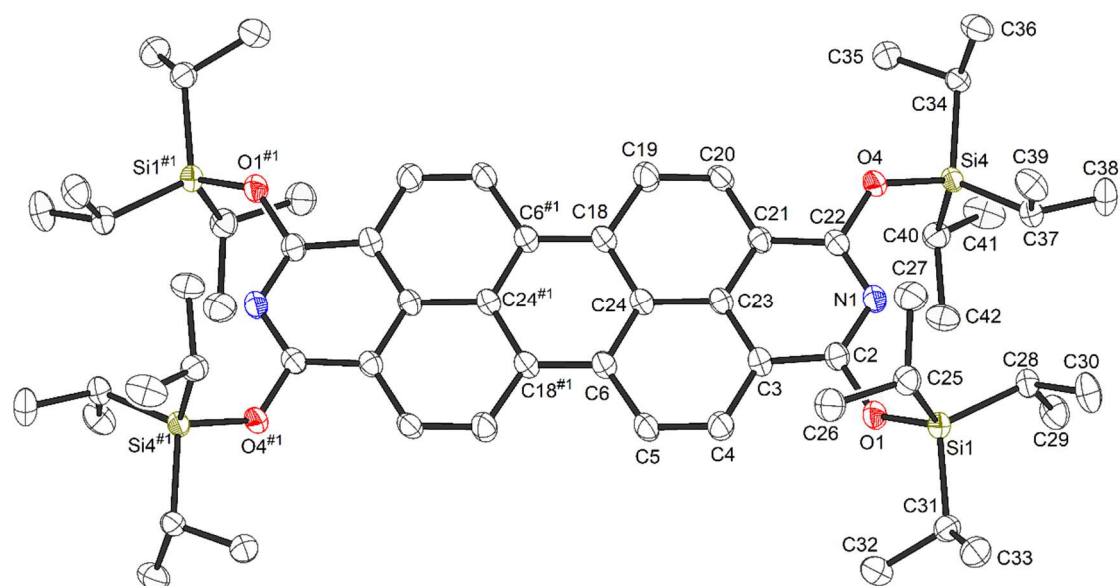


N1-C2	1.335(3)	C2-N1-C22	117.48(16)	C4-C5-C6	122.18(18)
N1-C22	1.340(2)	C2-O1-Si1	128.09(13)	C4-C5-H5	118.9
O1-C2	1.354(2)	O1-Si1-C26	111.63(9)	C6-C5-H5	118.9
O1-Si1	1.6797(14)	O1-Si1-C25	110.02(9)	C18#1-C6-C24	119.73(16)
Si1-C26	1.846(2)	C26-Si1-C25	112.18(11)	C18#1-C6-C5	122.01(17)
Si1-C25	1.855(2)	O1-Si1-C27	102.51(8)	C24-C6-C5	118.26(17)
Si1-C27	1.856(2)	C26-Si1-C27	109.15(10)	C6#1-C18-C24	118.90(17)
C2-C3	1.403(3)	C25-Si1-C27	110.94(10)	C6#1-C18-C19	122.75(17)
C3-C23	1.416(3)	N1-C2-O1	117.88(17)	C24-C18-C19	118.34(17)
C3-C4	1.429(3)	N1-C2-C3	124.79(17)	C20-C19-C18	122.32(17)
C4-C5	1.355(3)	O1-C2-C3	117.33(17)	C20-C19-H19	118.8
O4-C22	1.342(2)	C2-C3-C23	116.97(17)	C18-C19-H19	118.8
O4-Si4	1.6810(14)	C2-C3-C4	123.77(17)	C19-C20-C21	120.39(18)
Si4-C29	1.851(2)	C23-C3-C4	119.24(18)	C19-C20-H20	119.8
Si4-C30	1.851(2)	C5-C4-C3	120.54(17)	C21-C20-H20	119.8
Si4-C28	1.856(2)	C5-C4-H4	119.7	C22-C21-C23	117.64(17)
C5-C6	1.438(2)	C3-C4-H4	119.7	C22-C21-C20	123.15(18)
C6-C18#1	1.420(3)	C22-O4-Si4	128.63(13)	C23-C21-C20	119.21(17)
C6-C24	1.425(3)	O4-Si4-C29	107.81(9)	N1-C22-O4	118.38(17)
C18-C24	1.426(2)	O4-Si4-C30	111.52(9)	N1-C22-C21	123.96(17)
C19-C20	1.350(3)	C29-Si4-C30	111.51(10)	O4-C22-C21	117.64(17)
C20-C21	1.433(3)	C30-Si4-C28	110.72(11)	C21-C23-C3	119.13(17)
C21-C22	1.404(3)				
C21-C23	1.413(3)				
C23-C24	1.431(3)				
C31-Cl1A	1.678(14)				
C31-Cl2	1.748(3)				
C31-Cl1	1.778(5)				

8.6.2 Molekülstruktur von DDP 3, DDP(OSiPr₃)₄

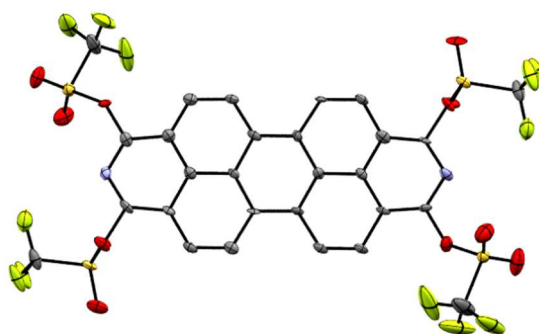


Identification code	EB212	
Habitus, colour	prism, colourless	
Crystal size	0.07 x 0.06 x 0.06 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	Z = 1
Unit cell dimensions	a = 7.7945(2) Å b = 11.9161(3) Å c = 15.7452(4) Å	α = 97.382(2)° β = 93.486(2)° γ = 96.180(2)°
Volume	1437.73(6) Å ³	
Cell determination	25289 peaks with Theta 2.8 to 74.8°.	
Empirical formula	C ₆₀ H ₉₂ N ₂ O ₄ Si ₄	
Formula weight	1017.71	
Density (calculated)	1.175 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.314 mm ⁻¹	
Wavelength	1.54186 Å	
Temperature	100(2) K	
Theta range for data collection	2.838 to 74.505°.	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 8, -15 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	27723	
Independent reflections	5724 [R(int) = 0.0424]	
Completeness to theta = 67.686°	99.3 %	
Observed reflections	4531 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	5724	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Largest diff. peak and hole	0.587 and -0.370 e.Å ⁻³	
Solution	dual space algorithm	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, constr. ref.	
Data / restraints / parameters	5724 / 0 / 328	
Goodness-of-fit on F ²	0.985	
R index (all data)	wR2 = 0.1354	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0483	

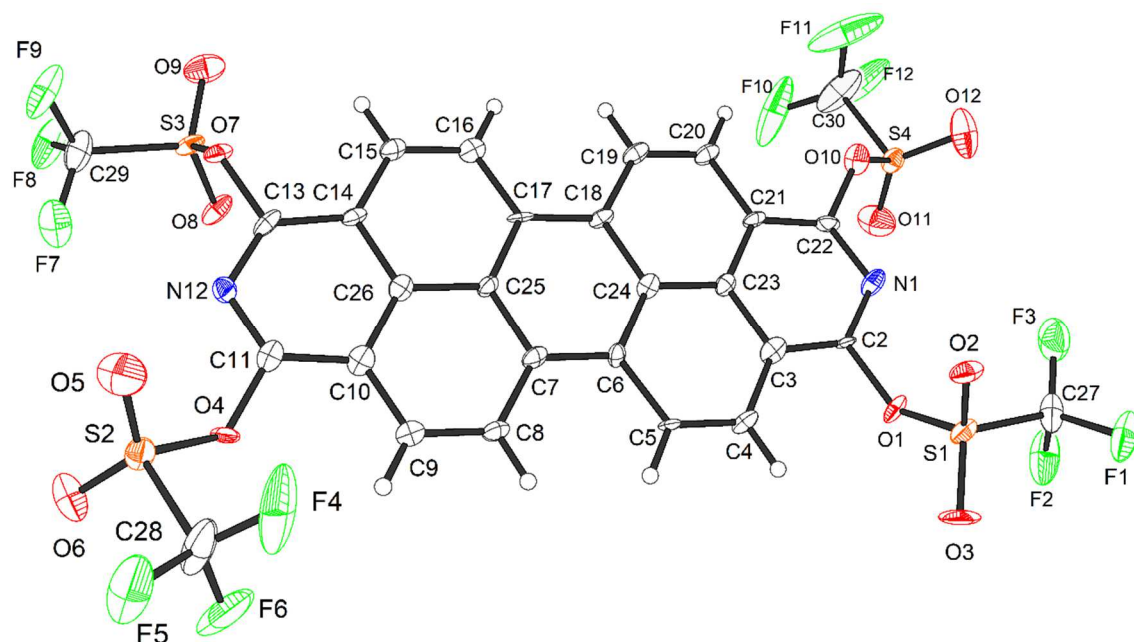


N1-C22	1.330(3)	C6-C18#1	1.420(3)	C22-N1-C2	117.62(16)	O4-Si4-C34	102.86(8)
N1-C2	1.330(2)	C6-C24	1.425(3)	C2-O1-Si1	132.77(13)	C18#1-C6-C24	118.93(18)
O1-C2	1.350(2)	C18-C24	1.416(3)	O1-Si1-C28	110.88(8)	C22-O4-Si4	129.49(12)
O1-Si1	1.6784(14)	C18-C19	1.447(3)	O1-Si1-C25	109.23(8)	C5-C4-C3	120.24(19)
Si1-C28	1.8704(19)	C19-C20	1.359(3)	C28-Si1-C25	109.57(9)	C4-C5-C6	122.38(19)
Si1-C25	1.8828(19)	C20-C21	1.433(3)	O1-Si1-C31	102.82(8)	C18#1-C6-C24	118.93(18)
Si1-C31	1.885(2)	C21-C22	1.408(3)	C28-Si1-C31	111.31(9)	C18#1-C6-C5	122.66(18)
C2-C3	1.408(3)	C21-C23	1.413(3)	C25-Si1-C31	112.87(9)	C24-C6-C5	118.42(17)
C3-C23	1.411(3)	C23-C24	1.440(2)	N1-C2-O1	118.19(16)	C24-C18-C6#1	119.60(17)
C3-C4	1.437(3)	C25-C26	1.534(3)	N1-C2-C3	124.28(19)	C24-C18-C19	118.19(17)
Si4-O4	1.6850(13)	C25-C27	1.542(3)	O1-C2-C3	117.50(17)	C6#1-C18-C19	122.20(18)
Si4-C37	1.869(2)	C4-C5	1.356(3)	C2-C3-C23	117.35(18)	C20-C19-C18	122.4(2)
Si4-C34	1.877(2)	C5-C6	1.440(3)	C2-C3-C4	123.42(19)		
Si4-C40	1.8875(19)	C28-C29	1.535(2)	C23-C3-C4	119.23(17)		
O4-C22	1.356(2)	C28-C30	1.542(3)	O4-Si4-C37	110.13(8)		

8.6.3 Molekülstruktur von DDP 8, DDP(OSO₂CF₃)₄

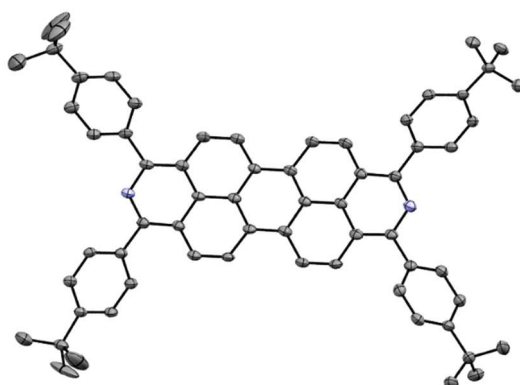


Identification code	EB232_0m	
Habitus, colour	elongated plate, colourless	
Crystal size	0.43 x 0.07 x 0.02 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁	Z = 2
Unit cell dimensions	a = 5.5585(4) Å	α = 90°
	b = 25.5707(18) Å	β = 98.922(2)°
	c = 11.3791(8) Å	γ = 90°
Volume	1597.8(2) Å ³	
Cell determination	9917 peaks with Theta 2.4 to 25.3°.	
Empirical formula	C ₂₈ H ₈ F ₁₂ N ₂ O ₁₂ S ₄	
Formula weight	920.60	
Density (calculated)	1.914 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.438 mm ⁻¹	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	100(2) K	
Theta range for data collection	2.412 to 25.280°.	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 6, -30 ≤ k ≤ 30, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	32707	
Independent reflections	5814 [R(int) = 0.0386]	
Completeness to theta = 25.242°	96.1 %	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Observed reflections	5600 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	5814	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Solution	dual space algorithm	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	calculated positions, constr. ref.	
Treatment of hydrogen atoms	geom, constr	
Data / restraints / parameters	5814 / 229 / 524	
Goodness-of-fit on F ²	1.073	
R index (all data)	wR2 = 0.1373	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0523	

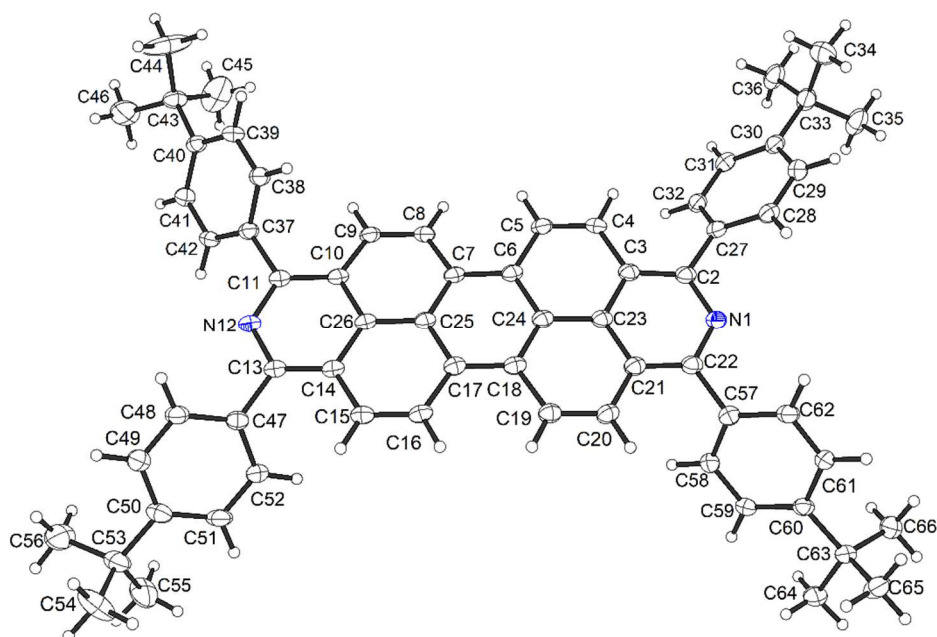


C2-N1	1.314(10)	C17-C25	1.418(10)	C10-C26-C14	120.7(7)	C16-C17-C18	121.9(6)
C2-C3	1.392(10)	C17-C18	1.434(10)	C10-C26-C25	120.4(6)	C24-C18-C17	119.6(6)
C2-O1	1.430(8)	C18-C24	1.430(9)	C14-C26-C25	118.9(6)	C24-C18-C19	118.6(6)
C3-C23	1.415(9)	C18-C19	1.447(10)	N1-C2-C3	127.5(6)	C17-C18-C19	121.8(6)
C3-C4	1.426(11)	C19-C20	1.341(10)	N1-C2-O1	114.7(6)	C20-C19-C18	122.7(6)
C4-C5	1.343(10)	C20-C21	1.449(9)	C3-C2-O1	117.8(6)	C20-C19-H19	118.6
C5-C6	1.446(9)	C21-C22	1.388(10)	C2-C3-C23	115.4(7)	C18-C19-H19	118.6
C6-C7	1.420(10)	C21-C23	1.414(10)	C2-C3-C4	124.6(6)	C19-C20-C21	119.5(7)
C6-C24	1.422(10)	C22-N1	1.325(9)	C23-C3-C4	120.1(7)	C19-C20-H20	120.2
C7-C8	1.416(10)	C22-O10	1.395(9)	C5-C4-C3	120.0(6)	C21-C20-H20	120.2
C7-C25	1.429(9)	C23-C24	1.417(10)	C5-C4-H4	120.0	C22-C21-C23	116.6(6)
C8-C9	1.373(10)	C25-C26	1.443(10)	C3-C4-H4	120.0	C22-C21-C20	124.2(6)
C9-C10	1.402(10)	C27-S1	1.851(9)	C4-C5-C6	122.7(6)	C23-C21-C20	119.2(6)
C10-C11	1.409(10)	C28-S2	1.838(9)	C4-C5-H5	118.7	N1-C22-C21	126.1(6)
C10-C26	1.418(11)	C29-S3	1.814(9)	C6-C5-H5	118.7	N1-C22-O10	117.1(6)
C11-N12	1.308(9)	C30-F11	1.299(15)	C7-C6-C24	120.4(6)	C21-C22-O10	116.6(6)
C11-O4	1.394(9)	C30-F10	1.308(16)	C7-C6-C5	122.3(6)	C21-C23-C3	119.2(6)
C13-N12	1.304(10)	C30-F12	1.330(12)	C24-C6-C5	117.2(6)	C21-C23-C24	121.4(6)
C13-C14	1.403(10)	C30-S4	1.835(10)	C8-C7-C6	122.5(6)	C3-C23-C24	119.4(6)
C13-O7	1.408(8)	O1-S1	1.575(5)	C8-C7-C25	119.4(6)	C23-C24-C6	120.6(6)
C14-C15	1.410(11)	O4-S2	1.600(5)	C6-C7-C25	118.0(6)	C23-C24-C18	118.6(6)
C14-C26	1.427(9)	O7-S3	1.572(5)	C9-C8-C7	121.5(6)	C6-C24-C18	120.8(6)
C15-C16	1.358(10)	O10-S4	1.597(5)	C9-C8-H8	119.2	C17-C25-C7	122.9(6)
C16-C17	1.432(9)			C7-C8-H8	119.2	C17-C25-C26	118.9(6)
				C8-C9-C10	121.0(7)	C7-C25-C26	118.2(6)

8.6.4 Molekülstruktur von DDP 13, DDP(4-*t*BuPh)₄

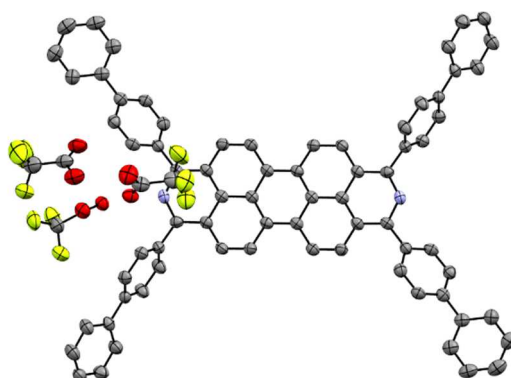


Identification code	EB298	
Habitus, colour	plate, red	
Crystal size	0.13 x 0.05 x 0.03 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 19.8130(7) Å	α = 90°
	b = 11.9709(6) Å	β = 98.135(3)°
	c = 20.0763(7) Å	γ = 90°
Volume	4713.8(3) Å ³	
Empirical formula	C ₆₄ H ₆₀ N ₂	
Formula weight	857.14	
Density (calculated)	1.208 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.521 mm ⁻¹	
F(000)	1832	
Wavelength	1.54178 Å	
Temperature	100(2) K	
Theta range for data collection	2.933 to 71.619°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 24, -14 ≤ k ≤ 12, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	75706	
Independent reflections	9166 [R(int) = 0.0714]	
Completeness to theta = 67.679°	100.0 %	
Observed reflections	6943 [I > 2(I)]	
Reflections used for refinement	9166	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Largest diff. peak and hole	0.504 and -0.272 e.Å ⁻³	
Solution	dual space algorithm	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, constr. ref.	
Data / restraints / parameters	9166 / 150 / 638	
Goodness-of-fit on F ²	1.028	
R index (all data)	wR2 = 0.1694	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0600	

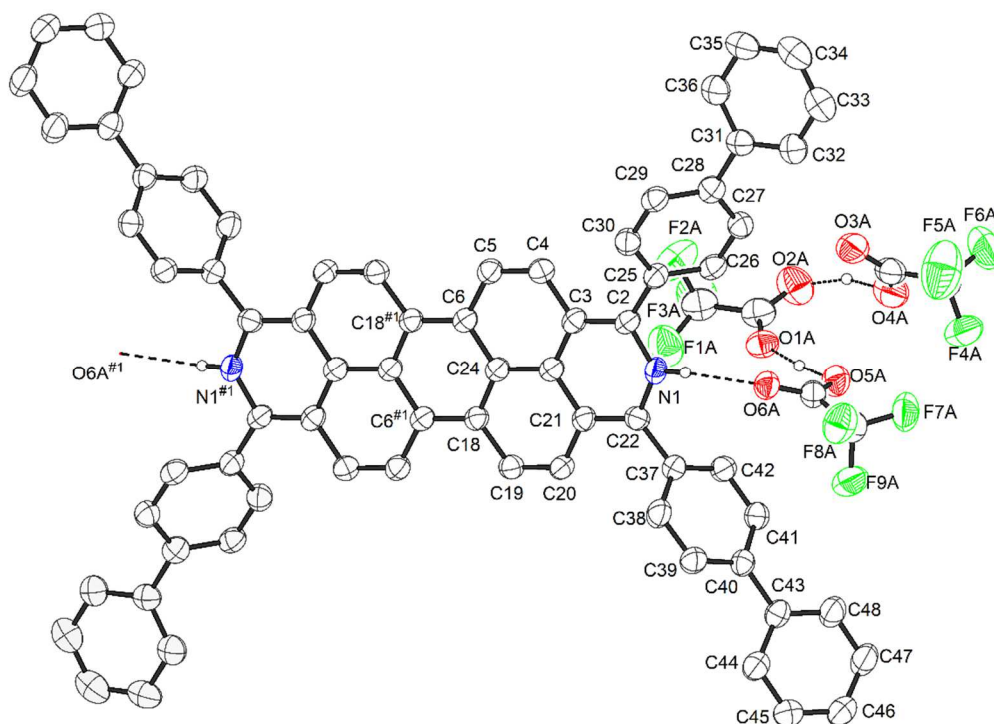


N1-C2	1.342(3)	N12-C13	1.344(2)	C2-N1-C22	119.57(17)	C26-C14-C15	117.12(18)
N1-C22	1.346(3)	C13-C14	1.411(3)	N1-C2-C3	122.60(18)	C16-C15-C14	121.81(18)
C2-C3	1.405(3)	C13-C47	1.495(3)	N1-C2-C27	114.44(17)	C15-C16-C17	122.43(18)
C2-C27	1.488(3)	C14-C26	1.422(3)	C3-C2-C27	122.96(17)	C18-C17-C25	119.50(17)
C3-C23	1.425(3)	C14-C15	1.435(3)	C2-C3-C23	118.20(18)	C18-C17-C16	123.36(18)
C3-C4	1.436(3)	C15-C16	1.351(3)	C2-C3-C4	124.08(18)	C25-C17-C16	117.13(18)
C4-C5	1.343(3)	C16-C17	1.439(3)	C23-C3-C4	117.66(18)	C17-C18-C24	119.65(17)
C5-C6	1.436(3)	C17-C18	1.420(3)	C5-C4-C3	121.36(18)	C17-C18-C19	122.89(18)
C6-C7	1.414(3)	C17-C25	1.426(3)	C4-C5-C6	122.22(18)	C24-C18-C19	117.45(18)
C6-C24	1.422(3)	C18-C24	1.426(3)	C7-C6-C24	119.66(18)	C20-C19-C18	122.06(19)
C7-C25	1.425(3)	C18-C19	1.438(3)	C7-C6-C5	122.12(18)	C19-C20-C21	121.39(18)
C7-C8	1.428(3)	C19-C20	1.360(3)	C24-C6-C5	118.19(18)	C22-C21-C23	117.68(18)
C8-C9	1.352(3)	C20-C21	1.432(3)	C6-C7-C25	119.76(18)	C22-C21-C20	124.24(18)
C9-C10	1.430(3)	C21-C22	1.409(3)	C6-C7-C8	121.56(18)	C23-C21-C20	118.05(18)
C10-C11	1.413(3)	C21-C23	1.421(3)	C25-C7-C8	118.65(18)	N1-C22-C21	122.81(18)
C10-C26	1.424(3)	C22-C57	1.489(3)	C9-C8-C7	121.84(18)	N1-C22-C57	113.36(18)
C11-N12	1.338(3)	C23-C24	1.432(3)	C8-C9-C10	121.18(18)	C21-C22-C57	123.68(18)
C11-C37	1.487(3)	C25-C26	1.428(3)	C11-C10-C26	117.88(17)	C21-C23-C3	118.78(18)
				C11-C10-C9	123.71(18)	C21-C23-C24	120.33(18)
				C26-C10-C9	118.35(18)	C3-C23-C24	120.89(18)
				N12-C11-C10	122.19(17)	C6-C24-C18	120.62(18)
				N12-C11-C37	116.57(17)	C6-C24-C23	119.06(17)
				C10-C11-C37	121.19(17)	C18-C24-C23	120.31(17)
				C11-N12-C13	120.03(17)	C7-C25-C17	120.59(18)
				N12-C13-C14	122.16(18)	C7-C25-C26	119.32(17)
				N12-C13-C47	113.47(17)	C17-C25-C26	120.08(17)
				C14-C13-C47	124.34(17)	C14-C26-C10	118.60(18)
				C13-C14-C26	117.90(17)	C14-C26-C25	121.12(17)
				C13-C14-C15	124.98(18)	C10-C26-C25	120.27(17)

8.6.5 Molekülstruktur von DDP 14, DDP(Biphenyl)₄

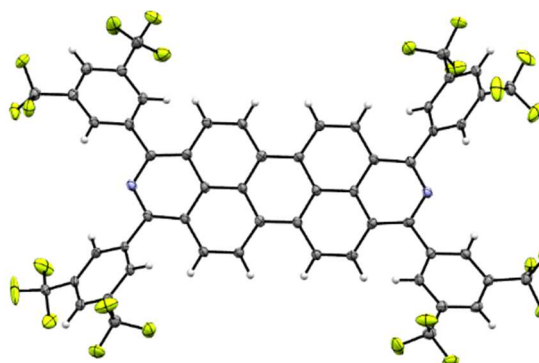


Identification code	EB291	
Habitus, colour	needle, orange	
Crystal size	0.21 x 0.04 x 0.04 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 20.7872(7) Å	α = 90°
	b = 12.2757(3) Å	β = 92.609(3)°
	c = 27.8163(8) Å	γ = 90°
Volume	7090.7(4) Å ³	
Empirical formula	C ₈₄ H ₅₀ F ₁₈ N ₂ O ₁₂	
Moiety formula	C ₇₂ H ₄₆ N ₂ , 2(C ₂ F ₃ O ₂), 4(C ₂ HF ₃ O ₂)	
Formula weight	1621.26	
Density (calculated)	1.519 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.159 mm ⁻¹	
F(000)	3304	
Wavelength	1.54186 Å	
Temperature	100(2) K	
Theta range for data collection	4.184 to 67.733°	
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -32 ≤ l ≤ 33	
Reflections collected	30124	
Independent reflections	6393 [R(int) = 0.0787]	
Completeness to theta = 67.686°	99.3 %	
Observed reflections	2908 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	6393	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Largest diff. peak and hole	0.267 and -0.281 e.Å ⁻³	
Solution	dual space algorithm	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	CH calculated, constr. ref., OH, NH located, isotr. ref.	
Data / restraints / parameters	6393 / 0 / 535	
Goodness-of-fit on F ²	0.837	
R index (all data)	wR2 = 0.1396	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0530	

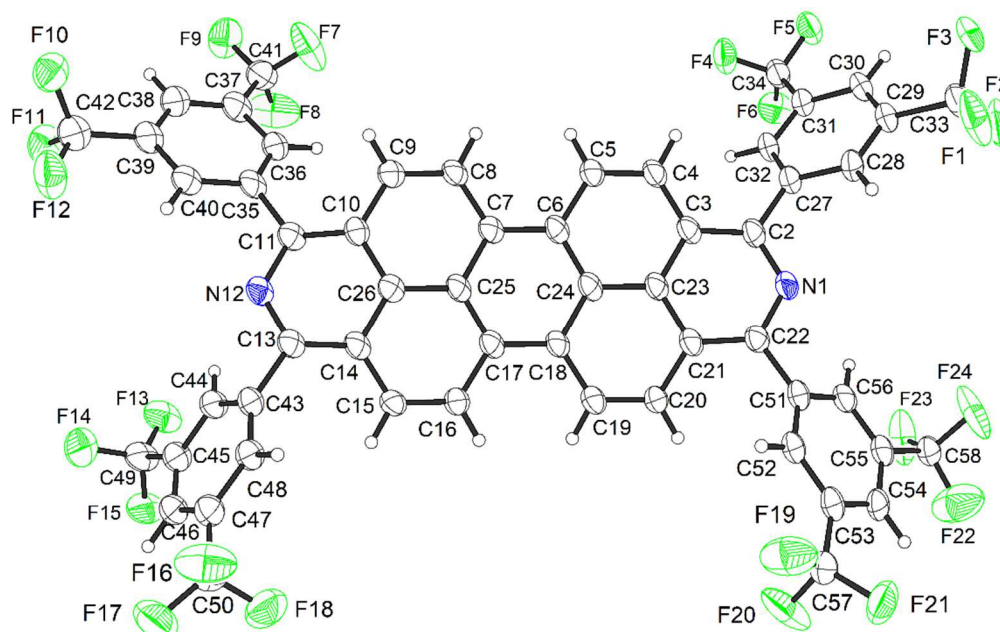


N1-C22	1.338(4)	C22-C37	1.479(4)	C22-N1-C2	126.8(3)	C22-C21-C23	119.3(3)
N1-C2	1.370(4)	C23-C24	1.431(4)	N1-C2-C3	116.7(3)	C20-C21-C23	118.8(3)
C2-C3	1.398(4)	C25-C30	1.401(4)	N1-C2-C25	116.4(3)	N1-C22-C21	118.0(3)
C2-C25	1.469(4)	C25-C26	1.403(4)	C3-C2-C25	126.8(3)	N1-C22-C37	117.9(3)
C3-C23	1.420(4)	C26-C27	1.383(4)	C2-C3-C23	119.9(3)	C21-C22-C37	124.1(3)
C3-C4	1.438(4)	C27-C28	1.397(4)	C2-C3-C4	122.3(3)	C3-C23-C21	119.2(3)
C4-C5	1.342(4)	C28-C29	1.394(4)	C23-C3-C4	117.8(3)	C3-C23-C24	121.3(3)
C5-C6	1.432(4)	C28-C31	1.480(4)	C5-C4-C3	121.2(3)	C24-C18-C19	118.3(3)
C6-C18#1	1.414(4)	C29-C30	1.375(4)	C4-C5-C6	122.6(3)	C20-C19-C18	122.1(3)
C6-C24	1.430(4)	C31-C32	1.391(4)	C18#1-C6-C24	118.9(3)	C19-C20-C21	121.3(3)
C18-C24	1.416(4)	C31-C36	1.399(4)	C18#1-C6-C5	122.8(3)	C21-C23-C24	119.5(3)
C18-C19	1.434(4)	C32-C33	1.386(5)	C24-C6-C5	118.3(3)	C18-C24-C6	121.2(3)
C19-C20	1.342(4)	C33-C34	1.379(5)	C6#1-C18-C24	119.9(3)	C18-C24-C23	119.9(3)
C20-C21	1.424(4)	C34-C35	1.376(5)	C6#1-C18-C19	121.8(3)	C6-C24-C23	118.8(3)
C21-C22	1.395(4)	C35-C36	1.382(4)	C22-C21-C20	121.8(3)		
C21-C23	1.430(4)						

8.6.6 Molekülstruktur von DDP 18, DDP(3,5-Ph(CF₃)₂)₄

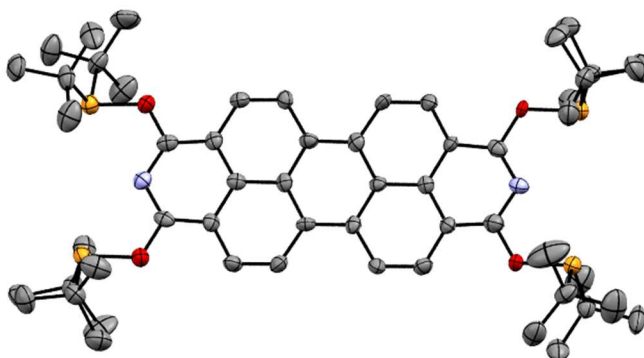


Identification code	EB240J_0m_5	
Habitus, colour	needle, orange	
Crystal size	0.956 x 0.103 x 0.060 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	Z = 2
Unit cell dimensions	a = 8.8170(11) Å	α = 75.967(3)°
	b = 12.9406(15) Å	β = 81.501(5)°
	c = 20.979(2) Å	γ = 81.622(4)°
Volume	2281.6(5) Å ³	
Empirical formula	C ₅₆ H ₂₀ F ₂₄ N ₂	
Formula weight	1176.74	
Density (calculated)	1.713 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.169 mm ⁻¹	
F(000)	1172	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	100(2) K	
Theta range for data collection	2.289 to 25.374°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	12962	
Independent reflections	12962 [R(int) = ?]	
Completeness to theta = 25.242°	96.1 %	
Observed reflections	9797 [I > 2(I)]	
Reflections used for refinement	12962	
Extinction coefficient	X = 0.0078(9)	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Largest diff. peak and hole	0.369 and -0.337 e.Å ⁻³	
Solution	direct/ difmap	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	geom, constr	
Data / restraints / parameters	12962 / 0 / 742	
Goodness-of-fit on F ²	1.023	
R index (all data)	wR2 = 0.1634	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0636	

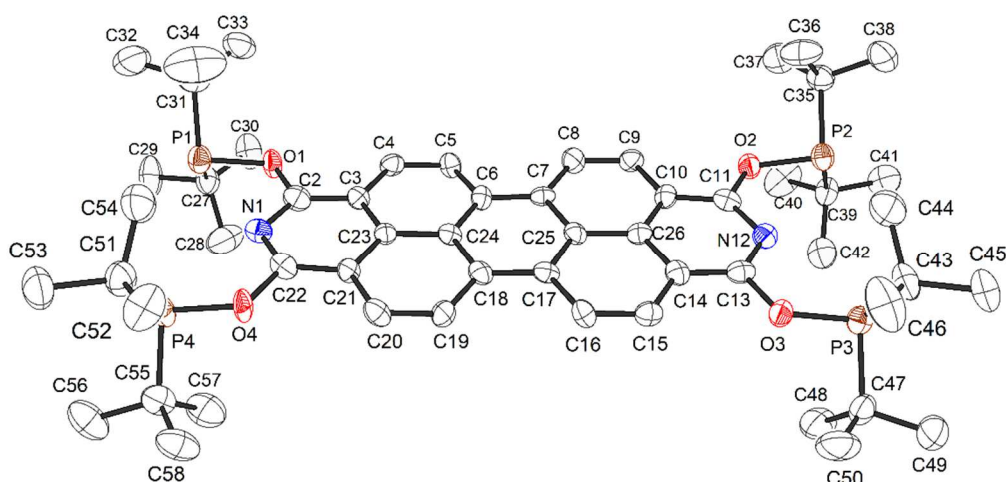


C2-N1	1.333(5)	C13-C43	1.486(6)	N1-C2-C3	122.2(4)	N12-C13-C14	122.7(4)
C2-C3	1.416(6)	C14-C26	1.426(5)	N1-C2-C27	114.3(4)	N12-C13-C43	114.2(4)
C2-C27	1.488(6)	C14-C15	1.431(6)	C3-C2-C27	123.5(4)	C14-C13-C43	122.8(4)
C3-C23	1.419(5)	C15-H15	0.9500	C2-C3-C23	118.3(4)	C13-C14-C26	118.2(4)
C3-C4	1.431(6)	C16-C17	1.429(5)	C2-C3-C4	123.6(3)	C13-C14-C15	123.4(3)
C4-C5	1.361(6)	C17-C25	1.410(6)	C23-C3-C4	118.1(4)	C26-C14-C15	118.4(4)
C5-C6	1.439(5)	C17-C18	1.413(6)	C5-C4-C3	121.1(4)	C16-C15-C14	120.8(4)
C6-C7	1.420(6)	C18-C24	1.432(5)	C4-C5-C6	122.1(4)	C15-C16-C17	122.5(4)
C6-C24	1.420(6)	C18-C19	1.433(6)	C7-C6-C24	119.9(3)	C25-C17-C18	120.1(3)
C7-C25	1.431(5)	C19-C20	1.343(6)	C7-C6-C5	122.4(4)	C25-C17-C16	118.1(4)
C7-C8	1.436(6)	C20-C21	1.441(5)	C24-C6-C5	117.8(4)	C18-C17-C16	121.7(4)
C8-C9	1.355(6)	C21-C22	1.405(6)	C6-C7-C25	119.5(4)	C17-C18-C24	119.7(4)
C9-C10	1.424(6)	C21-C23	1.423(6)	C6-C7-C8	122.5(3)	C17-C18-C19	122.5(3)
C10-C11	1.407(6)	C22-N1	1.348(5)	C25-C7-C8	118.0(4)	C24-C18-C19	117.7(4)
C10-C26	1.429(6)	C22-C51	1.481(6)	C9-C8-C7	121.8(3)	C20-C19-C18	122.1(4)
C11-N12	1.344(5)	C23-C24	1.426(6)	C8-C9-C10	122.1(4)	C19-C20-C21	121.8(4)
C13-N12	1.339(5)	C27-C28	1.406(6)	C11-C10-C9	125.5(4)	C22-C21-C23	118.0(3)
C13-C14	1.401(6)			C11-C10-C26	117.2(3)	C22-C21-C20	124.5(4)
				C9-C10-C26	117.3(4)	C23-C21-C20	117.4(4)
				N12-C11-C10	123.2(4)	N1-C22-C21	122.6(4)
				N12-C11-C35	113.0(4)	N1-C22-C51	114.8(4)
				C10-C11-C35	123.7(3)	C21-C22-C51	122.5(3)
				C3-C23-C21	118.4(4)	C17-C25-C7	120.6(4)
				C3-C23-C24	120.9(4)	C17-C25-C26	120.1(3)
				C21-C23-C24	120.7(3)	C7-C25-C26	119.2(4)
				C6-C24-C23	120.0(3)	C14-C26-C10	118.8(4)
				C6-C24-C18	120.2(4)	C14-C26-C25	120.1(4)
				C23-C24-C18	119.8(4)	C10-C26-C25	121.1(3)

8.6.7 Molekülstruktur von DDP 42, DDP(OPtBu₂)₄

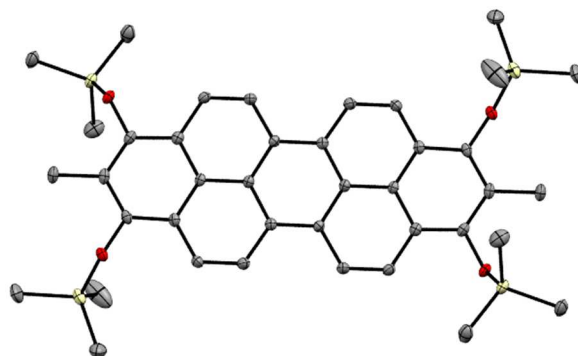


Identification code	EBF12	
Habitus, colour	needle, colourless	
Crystal size	0.21 x 0.04 x 0.04 mm ³	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2	Z = 16
Unit cell dimensions	a = 39.8275(6) Å	α = 90°
	b = 22.8712(3) Å	β = 90°
	c = 26.7752(3) Å	γ = 90°
Volume	24389.6(6) Å ³	
Empirical formula	C ₆₀ H ₉₀ N ₂ O ₅ Si ₄	
Moiety formula	C ₅₆ H ₈₀ N ₂ O ₄ Si ₄ , C ₄ H ₁₀ O	
Formula weight	1043.21	
Density (calculated)	1.136 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.498 mm ⁻¹	
F(000)	9024	
Wavelength	1.54178 Å	
Temperature	100(2) K	
Theta range for data collection	2.228 to 67.734°	
Index ranges	-44 ≤ h ≤ 47, -27 ≤ k ≤ 13, -27 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	177186	
Independent reflections	42080 [R(int) = 0.1015]	
Completeness to theta = 67.679°	97.4 %	
Observed reflections	15103 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	42080	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Largest diff. peak and hole	0.184 and -0.264 e.Å ⁻³	
Solution	dual space algorithm	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, constr. ref.	
Data / restraints / parameters	42080 / 2814 / 2769	
Goodness-of-fit on F ²	0.573	
R index (all data)	wR2 = 0.0561	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0383	

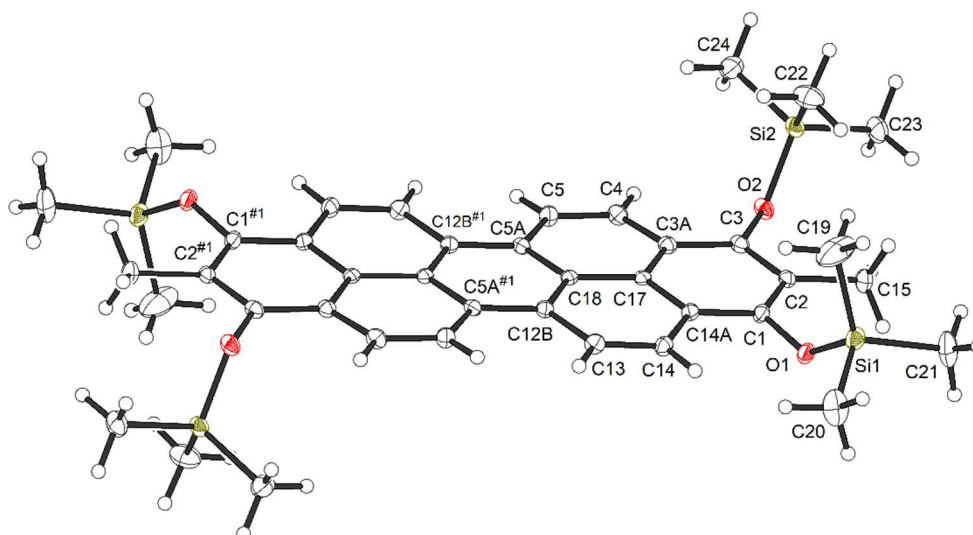


P1-O1	1.715(4)	C14-C15	1.431(8)	O1-P1-C27	95.9(3)	N12-C13-C14	125.1(7)
O1-C2	1.367(7)	C15-C16	1.358(8)	C2-O1-P1	123.6(4)	O3-C13-C14	117.3(6)
N1-C22	1.310(8)	C16-C17	1.431(8)	C22-N1-C2	115.7(6)	C13-C14-C26	117.5(7)
N1-C2	1.337(8)	C17-C18	1.420(8)	C11-O2-P2	120.4(4)	C13-C14-C15	124.3(7)
P2-O2	1.721(4)	C17-C25	1.429(8)	N1-C2-O1	116.4(6)	C26-C14-C15	118.2(6)
O2-C11	1.346(7)	C18-C24	1.422(8)	N1-C2-C3	125.4(7)	C16-C15-C14	121.7(7)
C2-C3	1.395(9)	C18-C19	1.433(8)	O1-C2-C3	118.2(7)	C15-C16-C17	121.0(7)
P3-O3	1.732(4)	C19-C20	1.375(8)	C13-O3-P3	120.5(4)	C18-C17-C25	118.1(6)
O3-C13	1.354(7)	C20-C21	1.419(8)	C23-C3-C2	117.0(7)	C18-C17-C16	122.4(6)
C3-C23	1.390(8)	C21-C22	1.409(8)	C23-C3-C4	120.4(6)	C25-C17-C16	119.5(6)
C3-C4	1.415(8)	C21-C23	1.412(8)	C2-C3-C4	122.7(7)	C17-C18-C24	119.9(6)
P4-O4	1.724(4)	C23-C24	1.439(8)	C22-O4-P4	120.1(4)	C17-C18-C19	121.7(6)
O4-C22	1.378(7)	C25-C26	1.435(8)	C5-C4-C3	120.0(6)	C24-C18-C19	118.3(6)
C4-C5	1.382(8)	P1A-O1A	1.695(4)	C4-C5-C6	121.2(6)	C20-C19-C18	122.3(6)
C5-C6	1.433(8)	O1A-C2A	1.375(6)	C24-C6-C7	120.1(6)	C19-C20-C21	119.7(6)
C6-C24	1.411(8)	O2A-C11A	1.355(7)	C24-C6-C5	118.8(6)	C22-C21-C23	115.6(6)
C6-C7	1.412(8)	C2A-C3A	1.414(7)	C7-C6-C5	121.1(6)	C22-C21-C20	124.1(6)
C7-C25	1.422(8)	P3A-O3A	1.697(4)	C6-C7-C25	118.7(6)	C23-C21-C20	120.2(6)
C7-C8	1.428(8)	O3A-C13A	1.351(7)	C6-C7-C8	122.8(6)	N1-C22-O4	117.5(6)
C8-C9	1.377(8)	C3A-C23A	1.416(8)	C25-C7-C8	118.5(6)	N1-C22-C21	126.4(7)
C9-C10	1.416(8)	P4A-O4A	1.706(4)	C9-C8-C7	122.6(6)	O4-C22-C21	116.1(6)
C10-C11	1.411(8)	C5A-C6A	1.435(8)	C8-C9-C10	119.4(6)	C3-C23-C21	119.9(6)
C10-C26	1.424(8)	C6A-C7A	1.406(7)	C11-C10-C9	123.3(7)	C3-C23-C24	120.2(6)
C11-N12	1.351(8)	C6A-C24A	1.432(8)	C11-C10-C26	116.5(6)	C21-C23-C24	119.9(6)
N12-C13	1.331(7)	C7A-C25A	1.432(8)	C9-C10-C26	120.2(6)	C6-C24-C18	121.1(6)
C13-C14	1.401(8)	C7A-C8A	1.441(8)	O2-C11-N12	118.3(6)	C6-C24-C23	119.4(6)
C14-C26	1.419(8)	C8A-C9A	1.360(7)	O2-C11-C10	116.7(6)	C18-C24-C23	119.5(6)
P1-O1	1.715(4)	C14-C15	1.431(8)	N12-C11-C10	125.0(7)	C7-C25-C17	122.0(6)
O1-C2	1.367(7)	C15-C16	1.358(8)	C13-N12-C11	116.7(6)	C7-C25-C26	119.4(6)
N1-C22	1.310(8)	C16-C17	1.431(8)	N12-C13-O3	117.6(6)		
C14-C26	1.419(8)	C8A-C9A	1.360(7)				

8.6.8 Molekülstruktur von DBP 1, 2,9-Me₂-DBP(OSiMe₃)₄

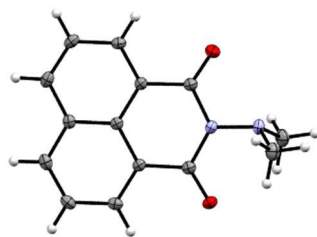


Identification code	EB331_0m	
Habitus, colour	needle, colourless	
Crystal size	0.44 x 0.08 x 0.07 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	Z = 2
Unit cell dimensions	a = 17.4708(8) Å	α = 90°
	b = 6.8995(3) Å	β = 118.775(1)°
	c = 18.0327(8) Å	γ = 90°
Volume	1905.25(15) Å ³	
Empirical formula	C ₄₀ H ₅₀ O ₄ Si ₄	
Formula weight	707.16	
Density (calculated)	1.233 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.195 mm ⁻¹	
F(000)	756	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	100(2) K	
Theta range for data collection	2.254 to 27.557°	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -8 ≤ k ≤ 8, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	54523	
Independent reflections	4379 [R(int) = 0.0511]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Observed reflections	3694 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	4379	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.99 and 0.95	
Largest diff. peak and hole	0.325 and -0.289 e.Å ⁻³	
Solution	dual space algorithm	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, constr. ref.	
Data / restraints / parameters	4379 / 0 / 224	
Goodness-of-fit on F ²	1.047	
R index (all data)	wR2 = 0.0957	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0383	



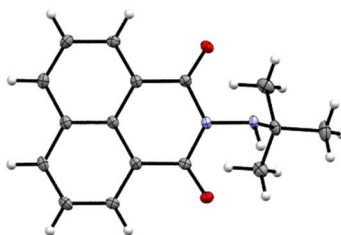
Si1-O1	1.6554(11)	O1-Si1-C19	108.98(8)	C3-C3A-C17	118.53(13)
Si1-C19	1.850(2)	O1-Si1-C20	107.56(7)	C17-C3A-C4	118.60(13)
Si1-C20	1.8504(19)	C19-Si1-C20	111.58(12)	C5-C4-C3A	121.30(13)
Si1-C21	1.8567(19)	O1-Si1-C21	107.95(8)	O1-Si1-C20	107.56(7)
Si2-O2	1.6675(11)	C19-Si1-C21	112.96(11)	C19-Si1-C20	111.58(12)
Si2-C23	1.8523(17)	C20-Si1-C21	107.61(9)	C4-C5-C5A	121.83(14)
Si2-C24	1.8573(18)	O2-Si2-C23	105.88(7)	C12B#1-C5A-C18	119.78(13)
Si2-C22	1.8614(18)	O2-Si2-C24	109.63(7)	C12B#1-C5A-C5	122.08(13)
O1-C1	1.3665(18)	C23-Si2-C24	109.87(8)	C18-C5A-C5	118.14(13)
O2-C3	1.3834(17)	O2-Si2-C22	109.79(7)	C5A#1-C12B-C18	119.87(13)
C1-C2	1.398(2)	C23-Si2-C22	112.46(9)	C5A#1-C12B-C13	122.04(13)
C1-C14A	1.404(2)	C24-Si2-C22	109.15(9)	C18-C12B-C13	118.07(13)
C2-C3	1.393(2)	C1-O1-Si1	134.32(10)	C14-C13-C12B	122.23(14)
C2-C15	1.506(2)	C3-O2-Si2	124.98(9)	C13-C14-C14A	120.87(14)
C3-C3A	1.405(2)	O1-C1-C2	118.89(13)	C1-C14A-C17	118.95(13)
C3A-C17	1.420(2)	O1-C1-C14A	119.01(13)	C1-C14A-C14	122.16(13)
C3A-C4	1.428(2)	C2-C1-C14A	122.00(14)	C17-C14A-C14	118.86(13)
C4-C5	1.353(2)	C3-C2-C1	118.08(13)	C3A-C17-C14A	119.77(13)
C5-C5A	1.437(2)	C3-C2-C15	121.64(14)	C3A-C17-C18	120.10(13)
C5A-C12B#1	1.420(2)	C1-C2-C15	120.27(14)	C14A-C17-C18	120.13(13)
C5A-C18	1.421(2)	O2-C3-C2	119.24(13)	C5A-C18-C12B	120.34(13)
C12B-C5A#1	1.420(2)	O2-C3-C3A	118.28(13)	C5A-C18-C17	119.90(13)
C12B-C18	1.425(2)	C2-C3-C3A	122.44(13)	C12B-C18-C17	119.76(13)
C12B-C13	1.433(2)				
C13-C14	1.356(2)				
C14-C14A	1.427(2)				
C14A-C17	1.421(2)				
C17-C18	1.432(2)				

8.6.9 Molekülstruktur von *N*-Dimethylamino-naphthalinimid NMH 1



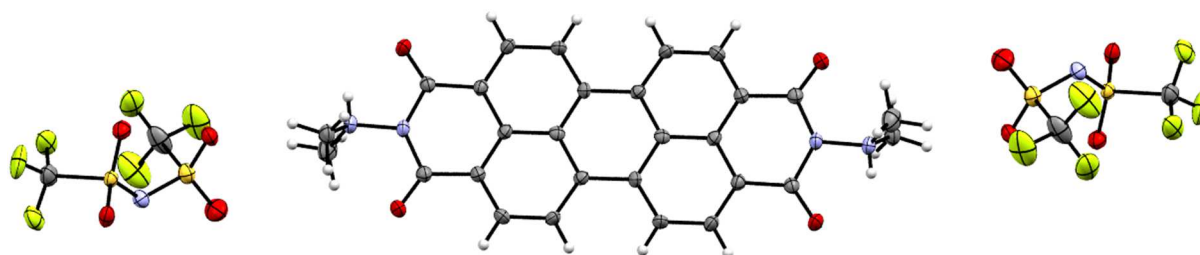
Identification code	EB82	
Habitus, colour	needly plate, colourless	
Crystal size	0.614 x 0.090 x 0.040 mm ³	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	C m c a	Z = 8
Unit cell dimensions	a = 7.0470(6) Å	α = 90°
	b = 18.7923(13) Å	β = 90°
	c = 16.9264(14) Å	γ = 90°
Volume	2241.6(3) Å ³	
Cell determination	117 peaks with Theta 4.0 to 26.7°.	
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂	
Formula weight	240.26	
Density (calculated)	1.424 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.097 mm ⁻¹	
F(000)	1008	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	100(2) K	
Theta range for data collection	2.167 to 27.104°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 8, -24 ≤ k ≤ 24, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	7103	
Independent reflections	1339 [R(int) = 0.0259]	
Completeness to theta = 25.000°	99.8 %	
Observed reflections	1095[I > 2(I)]	
Reflections used for refinement	1339	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7455 and 0.7057	
Largest diff. peak and hole	0.661 and -0.420 e.Å ⁻³	
Solution	direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	geom, constr	
Data / restraints / parameters	1339 / 0 / 107	
Goodness-of-fit on F ²	1.064	
R index (all data)	wR2 = 0.1624	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0554	

8.6.10 Molekülstruktur von *N*-tert-Butylamino-naphthalinimid NMH 2



Identification code	EB72	
Habitus, colour	block, clear pale yellow	
Crystal size	0.283 x 0.200 x 0.182 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2/c	Z = 8
Unit cell dimensions	a = 13.0335(6) Å	α = 90°
	b = 13.1090(6) Å	β = 98.867(2)°
	c = 16.0115(8) Å	γ = 90°
Volume	2703.0(2) Å ³	
Cell determination	119 peaks with Theta 4.0 to 27.9°.	
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂	
Formula weight	268.31	
Density (calculated)	1.319 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.088 mm ⁻¹	
F(000)	1136	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	100(2) K	
Theta range for data collection	2.438 to 27.950°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	27390	
Independent reflections	3246 [R(int) = 0.0416]	
Completeness to theta = 25.000°	99.9 %	
Observed reflections	2669[I > 2(σ(I))]	
Reflections used for refinement	3246	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7456 and 0.7120	
Largest diff. peak and hole	0.371 and -0.216 e.Å ⁻³	
Solution	direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3246 / 0 / 188	
Goodness-of-fit on F ²	1.023	
R index (all data)	wR2 = 0.1011	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0376	

8.6.11 Molekülstruktur von *N,N'*-Bis(dimethylammonium)-3,4,9,10-perylentetra-carbonsäurediimid bis(trifluormethan)sulfonimid [H₂PDH 2][NTf₂]₂



Identification code	EB56	
Habitus, colour	plate, red	
Crystal size	0.186 x 0.133 x 0.032 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	Z = 1
Unit cell dimensions	a = 8.3882(6) Å b = 12.5403(9) Å c = 13.2794(9) Å	α = 112.037(2)° β = 101.994(2)° γ = 92.991(2)°
Volume	1253.43(15) Å ³	
Cell determination	45 peaks with Theta 2.7 to 18.6°	
Empirical formula	C ₄₆ H ₃₈ F ₁₂ N ₆ O ₁₂ S ₄	
Formula weight	1223.06	
Density (calculated)	1.620 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.304 mm ⁻¹	
F(000)	624	
Habitus, colour	plate, red	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	100(2) K	
Theta range for data collection	2.508 to 28.372°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	33651	
Independent reflections	6252 [R(int) = 0.0982]	
Completeness to theta = 25.000°	99.9 %	
Observed reflections	3973 [I > 2(I)]	
Reflections used for refinement	6252	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.7056	
Largest diff. peak and hole	0.740 and -0.993 e.Å ⁻³	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	geom, constr	
Data / restraints / parameters	6252 / 1 / 356	
Goodness-of-fit on F ²	1.054	
R index (all data)	wR2 = 0.1993	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0789	

9 Literatur

- [1] H. Karl, *Chem. unserer Zeit* **2006**, *40*, 274-275.
- [2] S. Helmut, *Chem. unserer Zeit* **1997**, *31*, 121-128.
- [3] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595-6663.
- [4] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9252-9278.
- [5] F. Würthner, C. R. Saha-Möller, B. Fimmel, S. Ogi, P. Leowanawat, D. Schmidt, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 962-1052.
- [6] T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7260-7314.
- [7] A. J. C. Kuehne, M. C. Gather, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12823-12864.
- [8] H. Kobayashi, M. Ogawa, R. Alford, P. L. Choyke, Y. Urano, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2620-2640.
- [9] M. Gsänger, D. Bialas, L. Huang, M. Stolte, F. Würthner, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3615-3645.
- [10] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, *68*, 234-246.
- [11] M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła, N. Sprutta, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479-3716.
- [12] A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6689-6735.
- [13] K. Hunger, W. Herbst, *Organic Pigments*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [14] C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386-2407.
- [15] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927-2934.
- [16] S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225-230.
- [17] G. Seybold, G. Wagenblast, *Dyes Pigments* **1989**, *11*, 303-317.
- [18] R. Iden, G. Seybold, *Vol. DE 3434059 A1* (Ed.: G. G. P. Appl.), **1985**.
- [19] F. Würthner, V. Stepanenko, Z. Chen, C. R. Saha-Möller, N. Kocher, D. Stalke, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7933-7939.
- [20] Z. B. Hill, D. B. Rodovsky, J. M. Leger, G. P. Bartholomew, *Chem. Commun.* **2008**, 6594-6596.
- [21] Z. An, J. Yu, B. Domercq, S. C. Jones, S. Barlow, B. Kippelen, S. R. Marder, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6688-6698.
- [22] U. Rohr, C. Kohl, K. Mullen, A. van de Craats, J. Warman, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1789-1799.
- [23] U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1434-1437.
- [24] X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268-284.
- [25] S. Nakazono, S. Easwaramoorthi, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5426-5429.
- [26] S. Nakazono, Y. Imazaki, H. Yoo, J. Yang, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Cédric, H. Kageyama, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7530-7533.
- [27] H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, *333*, 733-748.
- [28] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9068-9093.
- [29] H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1487-1489.
- [30] Y. Geerts, H. Quante, H. Platz, R. Mahrt, M. Hopmeier, A. Bohm, K. Mullen, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2357-2369.
- [31] S. Stappert, C. Li, K. Müllen, T. Basché, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 906-914.
- [32] L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, *1995*, 1229-1244.
- [33] S. K. Lee, Y. Zu, A. Herrmann, Y. Geerts, K. Müllen, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3513-3520.
- [34] J. Hofkens, L. Latterini, G. De Belder, T. Gensch, M. Maus, T. Vosch, Y. Karni, G. Schweitzer, F. C. De Schryver, A. Hermann, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *304*, 1-9.
- [35] T. Edvinsson, C. Li, N. Pschirer, J. Schöneboom, F. Eickemeyer, R. Sens, G. Boschloo, A. Herrmann, K. Müllen, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15137-15140.
- [36] S. Ferrere, A. Zaban, B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4490-4493.
- [37] A. Zaban, S. Ferrere, B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 452-460.

- [38] M. Weidelenner, A. Mishra, A. Nattestad, S. Powar, A. J. Mozer, E. Mena-Osteritz, Y.-B. Cheng, U. Bach, P. Bauerle, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7366-7379.
- [39] C. Li, J.-H. Yum, S.-J. Moon, A. Herrmann, F. Eickemeyer, N. G. Pschirer, P. Erk, J. Schöneboom, K. Müllen, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 615-618.
- [40] L. Le Pleux, A. L. Smeigh, E. Gibson, Y. Pellegrin, E. Blart, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Hammarstrom, F. Odobel, *Energ. Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2075-2084.
- [41] L. Zhang, J. M. Cole, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3427-3455.
- [42] Y. Shibano, T. Umeyama, Y. Matano, H. Imahori, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1971-1974.
- [43] D. K. Panda, F. S. Goodson, S. Ray, R. Lowell, S. Saha, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8775-8777.
- [44] Z. Yao, M. Zhang, R. Li, L. Yang, Y. Qiao, P. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5994-5998.
- [45] S. Benning, H. S. Kitzerow, H. Bock, M. F. Achard, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 901-906.
- [46] X. Mo, H.-Z. Chen, M.-M. Shi, M. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *417*, 457-460.
- [47] L. Yang, M. Shi, M. Wang, H. Chen, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5404-5409.
- [48] C. Xue, R. Sun, R. Annab, D. Abadi, S. Jin, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 853-856.
- [49] S. Sengupta, R. K. Dubey, R. W. M. Hoek, S. P. P. van Eeden, D. D. Gunbaş, F. C. Grozema, E. J. R. Sudhölter, W. F. Jager, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6655-6662.
- [50] R. K. Gupta, D. Das, M. Gupta, S. K. Pal, P. K. Iyer, A. S. Achalkumar, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 1767-1781.
- [51] M. W. Holman, P. Yan, D. M. Adams, S. Westenhoff, C. Silva, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8548-8552.
- [52] W. Mao, J. Zhang, X. Li, C. Li, H. Tian, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5052-5055.
- [53] D. Inan, R. K. Dubey, N. Westerveld, J. Bleeker, W. F. Jager, F. C. Grozema, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 4633-4644.
- [54] M. Takahashi, K. Asaba, T. T. Lua, T. Inuzuka, N. Uemura, M. Sakamoto, T. Sengoku, H. Yoda, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 624-631.
- [55] W. Herbst, K. Hunger, G. Wilker, H. Ohleier, R. Winter, in *Industrial Organic Pigments*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**, pp. 421-566.
- [56] G. Klebe, F. Graser, E. Hadicke, J. Berndt, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1989**, *45*, 69-77.
- [57] J. Perlstein, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 319-326.
- [58] L. D. Wescott, D. L. Mattern, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 10058-10066.
- [59] H. Langhals, S. Sprenger, M.-T. Brandherm, *Liebigs Ann.* **1995**, *1995*, 481-486.
- [60] H. Langhals, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4641-4645.
- [61] E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, A. P. H. J. Schenning, Z. Chen, F. Würthner, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6933-6937.
- [62] C.-C. Chao, M.-k. Leung, Y. O. Su, K.-Y. Chiu, T.-H. Lin, S.-J. Shieh, S.-C. Lin, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4323-4331.
- [63] L. Flamigni, A. Zanelli, H. Langhals, B. Bock, *Photoch. Photobio. Sci.* **2013**, *12*, 2137-2145.
- [64] F. Zieschang, M. H. Schreck, A. Schmiedel, M. Holzapfel, J. H. Klein, C. Walter, B. Engels, C. Lambert, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 27698-27714.
- [65] L. E. Shoer, S. W. Eaton, E. A. Margulies, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 7635-7643.
- [66] B. Xu, C. Wang, W. Ma, L. Liu, Z. Xie, Y. Ma, *J. Phys. Chem. C* **2017**.
- [67] S. Malkondu, S. Erdemir, *Dyes Pigments* **2015**, *113*, 763-769.
- [68] D. Sriramulu, S. Valiyaveetil, *Dyes Pigments* **2016**, *134*, 306-314.
- [69] N. I. Georgiev, A. R. Sakr, V. B. Bojinov, *Dyes Pigments* **2011**, *91*, 332-339.
- [70] H. Langhals, J. Karolin, L. B. Å. Johansson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2919-2922.
- [71] E. Kozma, M. Catellani, *Dyes Pigments* **2013**, *98*, 160-179.
- [72] E. E. Jelley, *Nature* **1936**, *138*, 1009.
- [73] N. J. Hestand, F. C. Spano, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 244707.
- [74] M. Kasha, *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 55-70.
- [75] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376-3410.
- [76] N. J. Hestand, F. C. Spano, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 341-350.

- [77] H. Wu, L. Xue, Y. Shi, Y. Chen, X. Li, *Langmuir* **2011**, *27*, 3074-3082.
- [78] J. Gierschner, S. Y. Park, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5818-5832.
- [79] D. M. G., V. P. P. C., *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 12-35.
- [80] D. Y. Kondakov, *Philos. T. R. Soc. A* **2015**, *373*.
- [81] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234.
- [82] H. Nakanotani, K. Masui, J. Nishide, T. Shibata, C. Adachi, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2127.
- [83] Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, C. Adachi, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 326.
- [84] T. Miwa, S. Kubo, K. Shizu, T. Komino, C. Adachi, H. Kaji, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 284.
- [85] H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda, C. Adachi, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4016.
- [86] T. Higuchi, H. Nakanotani, C. Adachi, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2019-2023.
- [87] E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1943**, *76*, 458-466.
- [88] I. Gutman, I. Agranat, *Polycyclic Aromat. Compd.* **1991**, *2*, 63-73.
- [89] S. Pogodin, I. Agranat, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1387-1390.
- [90] T. Umemoto, T. Kawashima, Y. Sakata, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 1005-1006.
- [91] Y. Kamura, H. Inokuchi, J. Aoki, S. Fujisawa, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *46*, 356-359.
- [92] U. Wenzel, H. G. Löhmansröben, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *96*, 13-18.
- [93] V. M. Nichols, M. T. Rodriguez, G. B. Piland, F. Tham, V. N. Nesterov, W. J. Youngblood, C. J. Bardeen, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16802-16810.
- [94] L. Beer, S. K. Mandal, R. W. Reed, R. T. Oakley, F. S. Tham, B. Donnadieu, R. C. Haddon, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 802-809.
- [95] S. Pogodin, I. Agranat, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12829-12835.
- [96] M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891-6936.
- [97] M. B. Smith, J. Michl, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 361-386.
- [98] J. Lee, P. Jadhav, M. A. Baldo, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 033301.
- [99] A. Rao, M. W. B. Wilson, J. M. Hodgkiss, S. Albert-Seifried, H. Bässler, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12698-12703.
- [100] C. A. Parker, C. G. Hatchard, T. A. Joyce, *Nature* **1965**, *205*, 1282.
- [101] T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2560-2573.
- [102] K. Uchida, T. Kubo, D. Yamanaka, A. Furube, H. Matsuzaki, R. Nishii, Y. Sakagami, A. Abulikemu, K. Kamada, *Can. J. Chem.* **2017**, *95*, 432-444.
- [103] W. Yang, J. H. S. K. Monteiro, A. de Bettencourt-Dias, V. J. Catalano, W. A. Chalifoux, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10427-10430.
- [104] W. Yang, G. Longhi, S. Abbate, A. Lucotti, M. Tommasini, C. Villani, V. J. Catalano, A. O. Lykhin, S. A. Varganov, W. A. Chalifoux, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13102-13109.
- [105] Y. Yang, L. Yuan, B. Shan, Z. Liu, Q. Miao, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18620-18627.
- [106] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273-6283.
- [107] A. V. Aksenov, N. A. Aksenov, A. S. Lyakhovnenko, I. V. Aksenova, *Synthesis* **2009**, *2009*, 3439-3442.
- [108] A. Slama-Schwok, J. Jazwinski, A. Bere, T. Montenay-Garestier, M. Rougee, C. Helene, J. M. Lehn, *Biochemistry* **1989**, *28*, 3227-3234.
- [109] F. Würthner, A. Sautter, C. Thalacker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1243-1245.
- [110] F. Würthner, A. Sautter, J. Schilling, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3037-3044.
- [111] A. Sautter, D. G. Schmid, G. Jung, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5424-5430.
- [112] A. Sautter, C. Thalacker, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4425-4428.
- [113] A. Sautter, C. Thalacker, B. Heise, F. Würthner, *P. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4993-4996.
- [114] F. Würthner, V. Stepanenko, A. Sautter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1939-1942.
- [115] A. N. Basuray, H.-P. Jacquot de Rouville, K. J. Hartlieb, T. Kikuchi, N. L. Strutt, C. J. Bruns, M. W. Ambrogio, A.-J. Avestro, S. T. Schneebeli, A. C. Fahrenbach, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11872-11877.
- [116] K. J. Hartlieb, A. N. Basuray, C. Ke, A. A. Sarjeant, H. P. J. d. Rouville, T. Kikuchi, R. S. Forgan, J. W. Kurutz, J. F. Stoddart, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 225-229.

- [117] A. N. Basuray, H. P. J. d. Rouville, K. J. Hartlieb, A. C. Fahrenbach, J. F. Stoddart, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 524-532.
- [118] F. Biedermann, W. M. Nau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5694-5699.
- [119] S. Sampath, A. N. Basuray, K. J. Hartlieb, T. Aytun, S. I. Stupp, J. F. Stoddart, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2740-2745.
- [120] X. Gong, R. M. Young, K. J. Hartlieb, C. Miller, Y. Wu, H. Xiao, P. Li, N. Hafezi, J. Zhou, L. Ma, T. Cheng, W. A. Goddard, O. K. Farha, J. T. Hupp, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4107-4116.
- [121] K. J. Hartlieb, L. S. Witus, D. P. Ferris, A. N. Basuray, M. M. Algaradah, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, M. S. Nassar, Y. Y. Botros, J. F. Stoddart, *ACS Nano* **2015**, *9*, 1461-1470.
- [122] S.-Y. Hsu, L. Y. Chiang, *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 1885-1889.
- [123] M. Takahashi, Y. Suzuki, Y. Ichihashi, M. Yamashita, H. Kawai, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 357-359.
- [124] D. Dolfen, K. J. Schottler, U. Scherf, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1542-1548.
- [125] G. D. Beck, R. D. Braden, H. P. D. Holtschmidt, *Vol. 2148225*, Bayer AG, **1973**.
- [126] H. Sachdev, *Vol. EP2390253A1*, **2011**.
- [127] T. Riehm, G. De Paoli, A. E. Konradsson, L. De Cola, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7317-7329.
- [128] S. C. Martens, T. Riehm, S. Geib, H. Wadepohl, L. H. Gade, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 609-617.
- [129] S. C. Martens, U. Zschieschang, H. Wadepohl, H. Klauk, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3498-3509.
- [130] S. Geib, S. C. Martens, M. Märken, A. Rybina, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13811-13822.
- [131] S. Geib, U. Zschieschang, M. Gsänger, M. Stolte, F. Würthner, H. Wadepohl, H. Klauk, L. H. Gade, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3866-3874.
- [132] L. Hahn, A. Hermannsdorfer, B. Günther, T. Wesp, B. Bühler, U. Zschieschang, H. Wadepohl, H. Klauk, L. H. Gade, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 12492-12502.
- [133] C. A. Rettenmeier, J. Wenz, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8214-8224.
- [134] L. Hahn, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2266-2269.
- [135] S. Langbein, H. Wadepohl, L. H. Gade, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 12620-12626.
- [136] L. Hahn, S. Oz, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4941-4943.
- [137] S. Geib, S. C. Martens, U. Zschieschang, F. Lombeck, H. Wadepohl, H. Klauk, L. H. Gade, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6107-6116.
- [138] C. Hippus, I. H. M. van Stokkum, E. Zangrando, R. M. Williams, F. Würthner, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13988-13996.
- [139] N. Vân Anh, F. Schlosser, M. M. Groeneveld, I. H. M. van Stokkum, F. Würthner, R. M. Williams, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18358-18368.
- [140] T. M. Wilson, M. J. Tauber, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8952-8957.
- [141] K. M. Lefler, D. T. Co, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3798-3805.
- [142] L. E. Shoer, S. W. Eaton, E. A. Margulies, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. B* **2014**.
- [143] S. W. Eaton, L. E. Shoer, S. D. Karlen, S. M. Dyar, E. A. Margulies, B. S. Veldkamp, C. Ramanan, D. A. Hartzler, S. Savikhin, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14701-14712.
- [144] M. Supur, S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2539-2546.
- [145] W. Yang, J. Zhao, C. Sonn, D. Escudero, A. Karatay, H. G. Yaglioglu, B. Küçüköz, M. Hayvali, C. Li, D. Jacquemin, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 10162-10175.
- [146] S. W. Eaton, S. A. Miller, E. A. Margulies, L. E. Shoer, R. D. Schaller, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 4151-4161.
- [147] F. Mirjani, N. Renaud, N. Gorczak, F. C. Grozema, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 14192-14199.
- [148] F. Würthner, M. Stolte, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5109-5115.
- [149] H. Langhals, W. Jona, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2110-2116.
- [150] G. J. Mohr, U. E. Spichiger, W. Jona, H. Langhals, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1084-1087.

- [151] H. Langhals, T. Pust, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2010, 3140-3145.
- [152] H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 998-1001.
- [153] H. Langhals, W. Jona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 952-955.
- [154] M. W. Holman, R. Liu, L. Zang, P. Yan, S. A. DiBenedetto, R. D. Bowers, D. M. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16126-16133.
- [155] C. Menelaou, J. t. Schiphorst, A. M. Kendhale, P. Parkinson, M. G. Debije, A. P. H. J. Schenning, L. M. Herz, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 1170-1176.
- [156] A. Morandeira, J. Fortage, T. Edvinsson, L. Le Pleux, E. Blart, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Hammarström, F. Odobel, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 1721-1728.
- [157] E. A. Gibson, A. L. Smeigh, L. Le Pleux, J. Fortage, G. Boschloo, E. Blart, Y. Pellegrin, F. Odobel, A. Hagfeldt, L. Hammarström, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4402-4405.
- [158] J. Warnan, J. Gardner, L. Le Pleux, J. Petersson, Y. Pellegrin, E. Blart, L. Hammarström, F. Odobel, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 103-113.
- [159] S. Rajaram, R. Shivanna, S. K. Kandappa, K. S. Narayan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 2405-2408.
- [160] R. Shivanna, S. Rajaram, K. S. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, 106, 123301.
- [161] C.-H. Wu, C.-C. Chueh, Y.-Y. Xi, H.-L. Zhong, G.-P. Gao, Z.-H. Wang, L. D. Pozzo, T.-C. Wen, A. K. Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 5326-5332.
- [162] L. Ye, K. Sun, W. Jiang, S. Zhang, W. Zhao, H. Yao, Z. Wang, J. Hou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 9274-9280.
- [163] E. Baal, Masterarbeit thesis, Philipps-Universität Marburg (Marburg), **2013**.
- [164] E. Kurimoto, K. Shimoyama, T. Shimada, M. Ota, Y. Tanaka, *Vol. JP 2010048876*, **2010**.
- [165] O. V. Prezhdo, B. V. Uspenskii, V. V. Prezhdo, W. Boszczyk, V. B. Distanov, *Dyes Pigments* **2007**, 72, 42-46.
- [166] M. A. Mattson, T. D. Green, P. T. Lake, M. McCullagh, A. T. Krummel, *J. Phys. Chem. B* **2018**.
- [167] E. C. Mushayakarara, P. T. T. Wong, H. H. Mantsch, *BBA - Biomembranes* **1986**, 857, 259-264.
- [168] R. C. Döring, E. Baal, M. A. Bartlett, C. Prinzisky, R. W. A. Havenith, J. Sundermeyer, S. Chatterjee, in *ArXiv e-prints*, Vol. 1612, **2016**.
- [169] A. Weller, in *Z. Phys. Chem.*, Vol. 133, **1982**, p. 93.
- [170] E. E. Neuteboom, S. C. J. Meskers, P. A. van Hal, J. K. J. van Duren, E. W. Meijer, R. A. J. Janssen, H. Dupin, G. Pourtois, J. Cornil, R. Lazzaroni, J.-L. Brédas, D. Beljonne, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8625-8638.
- [171] F. Chen, X. Li, J. Hihath, Z. Huang, N. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15874-15881.
- [172] Li, J. Hihath, F. Chen, T. Masuda, L. Zang, Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11535-11542.
- [173] J. E. Weaver, M. R. Dasari, A. Datar, S. Talapatra, P. Kohli, *ACS Nano* **2010**, 4, 6883-6893.
- [174] C. Li, H. Wonneberger, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 613-636.
- [175] M. Le Neindre, B. Magny, R. Nicolay, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 5577-5584.
- [176] F. Ambrosio, N. Martsinovich, A. Troisi, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 2622-2629.
- [177] R. O. Marcon, S. Brochsztain, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 1747-1752.
- [178] R. O. Marcon, J. G. dos Santos, K. M. Figueiredo, S. Brochsztain, *Langmuir* **2006**, 22, 1680-1687.
- [179] R. O. Marcon, S. Brochsztain, *Langmuir* **2007**, 23, 11972-11976.
- [180] C. Bellitto, G. Righini, C. J. Gómez-García, R. Caminiti, M. Carbone, R. Matassa, E. M. Bauer, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7332-7339.
- [181] J. T. Kirner, J. J. Stracke, B. A. Gregg, R. G. Finke, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 13367-13377.
- [182] J. T. Kirner, R. G. Finke, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 27625-27637.
- [183] A. Ringk, X. Li, F. Gholamrezaie, E. C. P. Smits, A. Neuhold, A. Moser, C. Van der Marel, G. H. Gelinck, R. Resel, D. M. de Leeuw, P. Strohriegel, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 2016-2023.
- [184] Y. Zheng, A. J. Giordano, R. C. Shallcross, S. R. Fleming, S. Barlow, N. R. Armstrong, S. R. Marder, S. S. Saavedra, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 20040-20048.
- [185] Y. Zheng, F. M. Jradi, T. C. Parker, S. Barlow, S. R. Marder, S. S. Saavedra, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 34089-34097.

- [186] R. V. Kazantsev, A. J. Dannenhoffer, A. S. Weingarten, B. T. Phelan, B. Harutyunyan, T. Aytun, A. Narayanan, D. J. Fairfield, J. Boekhoven, H. Sai, A. Senesi, P. I. O'Dogherty, L. C. Palmer, M. J. Bedzyk, M. R. Wasielewski, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6120-6127.
- [187] R. T. Cheriya, J. Joy, S. K. Rajagopal, K. Nagarajan, M. Hariharan, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 22631-22636.
- [188] S. Cacchi, A. Arcadi, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4236-4240.
- [189] S. Cacchi, F. La Torre, G. Palmieri, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, c48-c51.
- [190] S. Cacchi, P. G. Ciattini, E. Morera, G. Ortar, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5541-5544.
- [191] G. Yue, K. Lei, H. Hirao, J. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6531-6535.
- [192] V. Saini, M. O'Dair, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 608-611.
- [193] S. Sulzer-Mossé, A. Alexakis, J. Mareda, G. Bollot, G. Bernardinelli, Y. Filinchuk, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3204-3220.
- [194] I. C. Baldwin, R. P. Beckett, J. M. J. Williams, *Synthesis* **1996**, *1996*, 34-36.
- [195] O. Baszczyński, P. Jansa, M. Dracinsky, M. M. Kaiser, P. Spacek, Z. Janeba, *RSC Advances* **2012**, *2*, 1282-1284.
- [196] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009-3066.
- [197] R. G. M. da Costa, F. R. L. Farias, D. Back, J. Limberger, *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 771-775.
- [198] A. Amorese, A. Arcadi, E. Bernocchi, S. Cacchi, S. Cerrini, W. Fedeli, G. Ortar, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 813-828.
- [199] A. L. Gottumukkala, J. G. d. Vries, A. J. Minnaard, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3091-3095.
- [200] S. Raoufmoghaddam, S. Mannathan, A. J. Minnaard, J. G. d. Vries, B. d. Bruin, J. N. H. Reek, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 266-272.
- [201] S. Raoufmoghaddam, S. Mannathan, A. J. Minnaard, J. G. d. Vries, J. N. H. Reek, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18811-18820.
- [202] J. J. Eisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6631-6632.
- [203] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, F. Glauner, K. Mühle, K. von der Saal, *Organische Chemie*, Springer Berlin Heidelberg, **2017**.
- [204] J. J. Bloomfield, S. L. Lee, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3919-3924.
- [205] H. Luo, Q. Zeng, Z. Liu, Y. Wei, B. Li, F. Wang, *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 2269-2275.
- [206] A. Nose, T. Kudo, *Yakuga Zasshi* **1975**, *95*, 1390-1396.
- [207] G. Wulff, G. Wolf, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1876-1889.
- [208] K. Soai, A. Ookawa, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4000-4005.
- [209] L. I. Zakharkin, I. M. Khorlina, *Tetrahedron Lett.* **1962**, *3*, 619-620.
- [210] K. Tomooka, K. Matsuzawa, K. Suzuki, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6339-6342.
- [211] T. Nakazato, T. Kamatsuka, J. Inoue, T. Sakurai, S. Seki, H. Shinokubo, Y. Miyake, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 5177-5180.
- [212] E. Shirman, A. Ustinov, N. Ben-Shitrit, H. Weissman, M. A. Iron, R. Cohen, B. Rybtchinski, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8855-8858.
- [213] M. A. Iron, R. Cohen, B. Rybtchinski, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2047-2056.
- [214] W. Deng, Y. Shen, J. Qian, Y. Cao, H. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 21095-21099.
- [215] P. D. Frischmann, Y. Hwa, E. J. Cairns, B. A. Helms, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7414-7421.
- [216] N. G. Connolly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.
- [217] H. Sakurai, M. Kira, H. Umino, *Chem. Lett.* **1977**, *6*, 1265-1268.
- [218] H. Sakurai, F. Kondo, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, C46-C48.
- [219] S. Hideki, U. Hiroshi, O. Akane, *Chem. Lett.* **1973**, *2*, 671-674.
- [220] H. Sakurai, A. Okada, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, C13-C14.
- [221] H. Sakurai, A. Okada, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, C13-C14.
- [222] H. Sakurai, A. Okada, M. Kira, K. Yonezawa, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 1511-1514.
- [223] N. Wiberg, H. Auer, W. Niedermayer, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *612*, 141-159.
- [224] E. Böhler, J. Postler, D. Gschliesser, T. Borrmann, P. Scheier, S. Denifl, J. Beckmann, P. Swiderek, *International Journal of Mass Spectrometry* **2014**, *365-366*, 169-176.

- [225] H. Sakurai, A. Okada, H. Umino, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 955-956.
- [226] T. Hiyama, M. Kuroboshi, J. R. Hwu, S. S. Dey, M.-H. Hsu, *Hexamethyldisilane*, John Wiley & Sons, Ltd, **2001**.
- [227] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, in *Purification of Laboratory Chemicals (Sixth Edition)*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **2009**, pp. 88-444.
- [228] O. Guillermet, M. Mossoyan-Déneux, M. Giorgi, A. Glachant, J. C. Mossoyan, *Thin Solid Films* **2006**, *514*, 25-32.
- [229] C. Glidewell, D. Lloyd, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4455-4472.
- [230] J. J. Han, A. D. Shaller, W. Wang, A. D. Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6974-6982.
- [231] J. Seibt, T. Winkler, K. Renziehausen, V. Dehm, F. Würthner, H. D. Meyer, V. Engel, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13475-13482.
- [232] J. Wang, A. Kulago, W. R. Browne, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4191-4196.
- [233] F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564-1579.
- [234] G. Grisci, E. Kozma, W. Mroz, K. Pagano, L. Ragona, F. Galeotti, *RSC Advances* **2016**, *6*, 64374-64382.
- [235] H. W. Yang, B. M. Craven, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1998**, *54*, 912-920.
- [236] G. Pelletier, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, **2001**.
- [237] L. M. Johnson, L. Gao, C. W. Shields IV, M. Smith, K. Efimenko, K. Cushing, J. Genzer, G. P. López, *Journal of Nanobiotechnology* **2013**, *11*, 22.
- [238] Pemberger, Bittner, Huck, *Spectroscopy*, **30**, 8-19.
- [239] A. P. Simonov, D. N. Shigorin, G. V. Tsareva, T. V. Talalaeva, K. A. Kocheshkov, *J. Appl. Spectrosc.* **1965**, *3*, 398-403.
- [240] S. Cacchi, A. Carangio, G. Fabrizi, L. Moro, P. Pace, *Synlett* **1997**, *12*, 1400-1402.
- [241] K. Ritter, *Synthesis* **1993**, *1993*, 735-762.
- [242] J. Louie, M. S. Driver, B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1268-1273.
- [243] A. M. Echavarren, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5478-5486.
- [244] Y. Himeshima, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 1211-1214.
- [245] D. Peña, A. Cobas, D. Pérez, E. Guitián, *Synthesis* **2002**, *2002*, 1454-1458.
- [246] D. J. Atkinson, J. Sperry, M. A. Brimble, *Synthesis* **2010**, *2010*, 911-913.
- [247] B. Michel, M. F. Greaney, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2684-2687.
- [248] C. D. Beard, K. Baum, V. Grakauskas, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3673-3677.
- [249] D. S. Noyce, J. A. Virgilio, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2643-2647.
- [250] P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, *1982*, 85-126.
- [251] V. Gembus, F. Marsais, V. Levacher, *Synlett* **2008**, *2008*, 1463-1466.
- [252] J. Yatvin, K. Brooks, J. Locklin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13370-13373.
- [253] J. Dong, K. B. Sharpless, L. Kwisnek, J. S. Oakdale, V. V. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9466-9470.
- [254] H. Doucet, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 2013-2030.
- [255] F.-S. Han, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5270-5298.
- [256] S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4544-4568.
- [257] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [258] Z. Hassan, T. Patonay, P. Langer, *Synlett* **2013**, *24*, 412-423.
- [259] C. I. Schilling, O. Plietzsch, M. Nieger, T. Muller, S. Bräse, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 1743-1754.
- [260] G. Dyker, M. Mastalerz, I. M. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 3801-3812.
- [261] E. J. Lindeboom, A. C. Willis, M. N. Paddon-Row, M. S. Sherburn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5440-5443.
- [262] I. Maluenda, O. Navarro, *Molecules* **2015**, *20*, 7528.
- [263] C. A. Fleckenstein, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4267-4279.
- [264] T. Korenaga, T. Kosaki, R. Fukumura, T. Ema, T. Sakai, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4915-4917.
- [265] T. Korenaga, T. Sakai, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, **2001**.

- [266] R. d. Schmidt, J. H. Oh, Y.-S. Sun, M. Deppisch, A.-M. Krause, K. Radacki, H. Braunschweig, M. Könemann, P. Erk, Z. Bao, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6215-6228.
- [267] P. E. Hartnett, A. Timalisina, H. S. S. R. Matte, N. Zhou, X. Guo, W. Zhao, A. Facchetti, R. P. H. Chang, M. C. Hersam, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16345-16356.
- [268] M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1929-1940.
- [269] C.-C. You, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9716-9725.
- [270] R. Zhang, Z. Wang, Y. Wu, H. Fu, J. Yao, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3065-3068.
- [271] R. Zhang, Y. Wu, Z. Wang, W. Xue, H. Fu, J. Yao, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2594-2602.
- [272] R. Trivedi, S. B. Deepthi, L. Giribabu, B. Sridhar, P. Sujitha, C. G. Kumar, K. V. S. Ramakrishna, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 2267-2277.
- [273] A. A. O. Sarhan, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2730-2744.
- [274] T. Heek, F. Würthner, R. Haag, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10911-10921.
- [275] V. V. Roznyatovskiy, D. M. Gardner, S. W. Eaton, M. R. Wasielewski, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 696-699.
- [276] M. Meltsner, C. Wohlberg, M. J. Kleiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2554-2554.
- [277] W. Yue, W. Jiang, M. Bockmann, N. L. Doltsinis, Z. Wang, *Chemistry* **2014**, *20*, 5209-5213.
- [278] K. Aoki, J. Osteryoung, R. A. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *110*, 1-18.
- [279] N. Pearce, E. S. Davies, R. Horvath, C. R. Pfeiffer, X.-Z. Sun, W. Lewis, J. McMaster, M. W. George, N. R. Champness, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 752-764.
- [280] B. W. D'Andrade, S. Datta, S. R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, M. E. Thompson, *Org. Electron.* **2005**, *6*, 11-20.
- [281] C. Ramanan, A. L. Smeigh, J. E. Anthony, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *134*, 386-397.
- [282] W. Wang, N. Zhao, Y. Geng, S.-B. Cui, J. Hauser, S. Decurtins, S.-X. Liu, *RSC Advances* **2014**, *4*, 32639-32642.
- [283] M. Schilz, H. Plenio, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2798-2807.
- [284] K. M. Maloney, E. Nwakpuda, J. T. Kuethe, J. Yin, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5111-5114.
- [285] T. Okita, M. Isobe, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3737-3744.
- [286] H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259-263.
- [287] J. Boukouvalas, S. Côté, B. Ndzi, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 105-107.
- [288] T. Ljungdahl, T. Bennur, A. Dallas, H. Emtenäs, J. Mårtensson, *Organometallics* **2008**, *27*, 2490-2498.
- [289] S. Gao, N. Zhao, M. Shu, S. Che, *Applied Catalysis A: General* **2010**, *388*, 196-201.
- [290] S. H. Langer, S. Connell, I. Wender, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 50-58.
- [291] H. Vorbrüggen, K. Krolikiewicz, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1523-1541.
- [292] H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 348-349.
- [293] H. Kotsuki, S. Kobayashi, H. Suenaga, H. Nishizawa, *Synthesis* **1990**, *1990*, 1145-1147.
- [294] Z. Sun, H. Wang, K. Wen, Y. Li, E. Fan, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4149-4153.
- [295] H. Wang, K. Wen, L. Wang, Y. Xiang, X. Xu, Y. Shen, Z. Sun, *Molecules* **2012**, *17*, 4533.
- [296] J. M. Friedman, S. Freeman, J. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1268-1275.
- [297] M. M. Ismail, M. Abass, M. M. Hassan, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2000**, *167*, 275-288.
- [298] J. Wu, J. Zhou, Y. Shi, J. Zhu, *Synth. Commun.* **2016**, *46*, 1619-1624.
- [299] S. D. Schimler, S. J. Ryan, D. C. Bland, J. E. Anderson, M. S. Sanford, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 12137-12145.
- [300] A. Zheng, S.-B. Liu, F. Deng, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15018-15023.
- [301] J. P. K. Tong, C. H. Langford, T. R. Stengle, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1721-1731.
- [302] T. Yajima, K. Munakata, *Chem. Lett.* **1977**, *6*, 891-892.
- [303] J. Zhang, J. W. Canary, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3907-3910.
- [304] T. E. Young, E. D. Amstutz, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4773-4775.

- [305] W. Liu, C.-J. Zheng, K. Wang, Z. Chen, D.-Y. Chen, F. Li, X.-M. Ou, Y.-P. Dong, X.-H. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 18930-18936.
- [306] A. R. Katritzky, J. Li, C. V. Stevens, D. J. Ager, *Org. Prep. Proced. Int.* **1994**, *26*, 439-444.
- [307] H. Salem, L. J. W. Shimon, Y. Diskin-Posner, G. Leituss, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **2009**, *28*, 4791-4806.
- [308] W. Peng, J. n. M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1054-1056.
- [309] G. Keglevich, A. Tamás, G. Parlagh, L. Tóke, *Heteroat. Chem* **2001**, *12*, 38-41.
- [310] J. E. Exposito, M. Alvarez-Paino, G. Aullon, J. A. Miguel, P. Espinet, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 16164-16176.
- [311] S. Marcus, S. Andreas, W. Frank, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1590-1593.
- [312] M. Cristina, H. Huaiyi, R. Riccardo, S. Marcus, W. Frank, C. Hui, G. Gilles, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 1745-1752.
- [313] J. E. Yarnell, I. Davydenko, P. V. Dorovatovskii, V. N. Khrustalev, T. V. Timofeeva, F. N. Castellano, S. R. Marder, C. Risko, S. Barlow, *J. Phys. Chem. C* **2018**.
- [314] L. Yue, W. Junsu, M. Niamh, C. Xiaoneng, Z. Jianzhang, C. Colin, T. Brendan, Ó. M. G. M., I. Bryan, C. K. Robert, D. S. M., *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14908-14912.
- [315] F. Takashi, F. Hiromi, K. Osamu, O. K. Nobuko, K. Kazuyuki, S. Kazuhiro, S. Hideki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7528-7531.
- [316] R. Castro-Rodrigo, S. Chakraborty, L. Munjanja, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Organometallics* **2016**, *35*, 3124-3131.
- [317] J. Campos, R. Peloso, M. Brookhart, E. Carmona, *Organometallics* **2013**, *32*, 3423-3426.
- [318] W. H. Bernskoetter, S. K. Hanson, S. K. Buzak, Z. Davis, P. S. White, R. Swartz, K. I. Goldberg, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8603-8613.
- [319] M. D. Walter, P. S. White, C. K. Schauer, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15933-15947.
- [320] H. Weissman, E. Shirman, T. Ben-Moshe, R. Cohen, G. Leituss, L. J. W. Shimon, B. Rybtchinski, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4790-4792.
- [321] N. Buffet, E. Grelet, H. Bock, *Chemistry* **2010**, *16*, 5549-5553.
- [322] K. J. Thorley, F. Würthner, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 6190-6193.
- [323] D. D. P. W.L.F. Armarego, Butterworth-Heinemann, *Purification Of Laboratory Chemicals 4th Ed*, Butterworth-Heinemann, **1996**.
- [324] A. A. Naiini, Y. Han, M. Akinc, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5394-5395.
- [325] Y. Jiang, L. Lu, M. Yang, C. Zhan, Z. Xie, F. Verpoort, S. Xiao, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5612-5620.
- [326] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [327] S. C. G. X-Area, Darmstadt, Germany, **2016**.
- [328] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2015**, *71*, 3-8.
- [329] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica. Section C, Structural Chemistry* **2015**, *71*, 3-8.
- [330] C. B. Hubschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [331] Z. Xu, W. Cheng, K. Guo, J. Yu, J. Shen, J. Tang, W. Yang, M. Yin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 9784-9791.
- [332] B. Eistert, W. Eifler, H. Göth, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2162-2175.
- [333] K. Laali, I. Szele, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1737-1747.
- [334] G. R. Berezina, Y. G. Vorobev, S. M. Vorobeva, I. A. Andreikina, *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, *74*, 1254-1258.
- [335] G. A. Peterson, F.-A. Kunng, J. S. McCallum, W. D. Wulffe, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1381-1384.
- [336] H. Kotsuki, P. K. Datta, H. Hayakawa, H. Suenaga, *Synthesis* **1995**, *1995*, 1348-1350.
- [337] H. Kubota, K. C. Rice, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2907-2910.

10 Anhang

Tabelle 24: Mittels TDDFT Rechnungen bestimmte Übergänge, die an der Bildung des angeregten Zustandes beteiligt sind. HOMO und LUMO sind jeweils mit H und L abgekürzt. Die niedriger liegende Orbitale werden jeweils mit H-X und die höher liegenden Orbitale mit L+X bezeichnet (X = 1, 2, 3, etc.).

Molekül	λ	f	Charakter	λ	f	Charakter
DDP(OSiMe ₃) ₄	449.1	1.56	H-2 → L+1 (5%) H → L (92%)	444.4	0.11	H-2 → L (7%) H → L+1 (90%)
DDP(OTf) ₄	436.4	1.41	H-2 → L+1 (6%) H → L (90%)	421.2	0.10	H-2 → L (12%) H → L+1 (86%)
DDPPh ₄	482.8	1.91	H-2 → L+1 (2%) H → L (96%)	430.5	0.11	H-2 → L (8%) H → L+1 (85%)
DDP(tBuC ₆ H ₄) ₄	474	2.00	H-5 → L+1 (1%) H-2 → L+1 (1%) H → L (93%)	422.2	0.12	H-7 → L (2%) H-5 → L (6%) H-3 → L (5%) H → L+1 (86%)
DDP(C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂) ₄	468.2	1.87	H-2 → L+1 (3%) H → L (93%)	420	0.12	H-2 → L (12%) H → L+1 (85%)
DDPFc ₄	555	0.78	H-8 → L+1 (8%) H → L (45%)	494.4	0.78	H-5 → L+1 (1%) H-2 → L+1 (1%) H → L (93%)
DDP(C ₄ H ₃ S) ₄	542.0	0.28	H-10 → L (2%) H-9 → L (1%) H → L+1 (94%)	521.8	1.85	H-10 → L (2%) H-9 → L (1%) H → L (94%)
DDP(CCSiMe ₃) ₄	570.9	1.81	H-9 → L (3%) H-8 → L+1 (2%) H-4 → L-1 (1%) H-1 → L+2 (1%) H → L (89%)	512	0.08	H-8 → L (1%) H-4 → L (10%) H → L+1 (86%)
DDP(C ₅ H ₁₀ N) ₄	583.8	1.77	H-5 → L+1 (3%) H → L (93%)	446.8	0.12	H-5 → L (4%) H → L+1 (92%)
DDP(C ₄ H ₄ N) ₄	483.8	1.77	H-9 → L (3%) H-8 → L (1%) H → L (93%)	446.8	0.12	H-9 → L (7%) H-6 → L (2%) H → L+1 (89%)
DBP(OSiMe ₃) ₄	446.3	1.36	H-1 → L+1 (6%) H → L (91%)	415	0.02	H-1 → L (24%) H → L+1 (73%)
DBP(OTf) ₄	488.7	1.16	H-3 → L+ (1%) H-2 → L+2 (1%) H-1 → L+2 (7%) H → L (86%) H → L+6 (1%)			

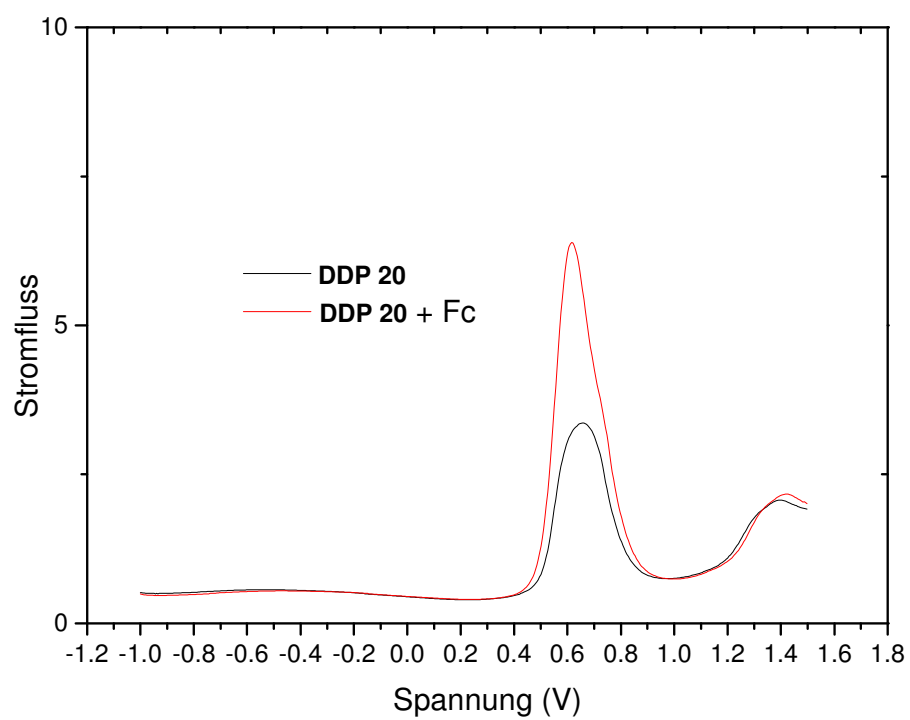


Abbildung 148: Differentialpulsvoltammogramm von DDP 20 in DCM.

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben:

- Zuallererst möchte ich mich bei **Prof. Dr. Jörg Sundermeyer** bedanken für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe, die Betreuung dieses Projekts, die Möglichkeit Ideen frei umzusetzen und das Initiieren von Industriekontakten. Ich habe während meiner Forschungszeit sehr viel gelernt, vielen Dank!
- Zudem möchte ich **Prof. Dr. Eric Meggers** für die Übernahme des Zweitgutachtens und dem Prüfungskomitee danken.
- Dem Sonderforschungsbereich **SFB 1083** für die Finanzierung dieses Projekts und der Teilnahme an der Gordon Research Conference und dem Seminar „Photochemistry“ (2017).
- Meinen Kooperationspartnern R. Döring (AG Chatterjee) für die spektroskopischen Untersuchungen der Perylenhydrazide und Malcolm Bartlett und Marius Klein für die durchgeführten DFT-Rechnungen.
- Den Service-Abteilungen des Fachbereichs Chemie und im Besonderen der Abteilung Massenspektrometrie.
- Meinen Bachelor- und Vertiefungsstudenten Emre Babaoglu, Florian Ciliox, Miriam Leonowicz, Franziska Nousch, André Schmiegel und Simon Werner.
- Allen Mitgliedern der AG Sundermeyer für die schöne gemeinsame Zeit und das Korrekturlesen meiner Arbeit. Besonderer Dank gilt folgenden Leuten: Julius Kögel, der durch seine vorbildliche Betreuung indirekt großen Einfluss auf diese Arbeit hatte; Silas Böttger, David Grosse-Hagenbrock, Martin Liebold, Wolf Schorn und Fabian Schröder, von denen ich in fachlicher in nicht-fachlicher Hinsicht lernen durfte; Susanne Pulz und Jasmin Quentin für die Organisation der sozialen AK-Veranstaltungen; Christina Poggel für anregende Diskussionen abseits der Chemie und Simon Werner, der das begonnen Projekt mit Begeisterung fortführt.
- Der zweiten Hälfte des Speerspitzen-Duos, meinem Laborpartner Nicholas Rau für vier Jahre *We like it loud*-Tour, inklusive ausgedehnten Laborabenden und für einen bereichernden persönlichen Austausch.
- Und nicht zuletzt Anne für ihre Unterstützung außerhalb des Labors und die schöne gemeinsame Zeit.